THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

JEAN-CLAUDE BONTRON
Ingénieur E. N. S. C. S.
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

Première thèse :

Contribution à l'étude de l'établissement spontané de la tension d'équilibre d'un système oxydo-réducteur sur une électrode indicatrice

Deuxième thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30 Avril 1968 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BYE		Président
J. BRENET	}	Examinateurs
J. P. SCHWING	}	
M. BONNEMAY	}	

Archives CNRS : AO 2267

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude BONTRON

Ingénieur E.N.S.C.S.
Attaché de Recherches au C.N.R.S.

==========

lère thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ETABLISSEMENT SPONTANE DE LA TENSION D'EQUILIBRE D'UN SYSTEME OXYDO-REDUCTEUR SUR UNE ELECTRODE INDICATRICE.

2ème thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 30 avril 1968 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BYE — Président
J. BRENET)
J.P. SCHWING) Examinateurs.
M. BONNEMAY)

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

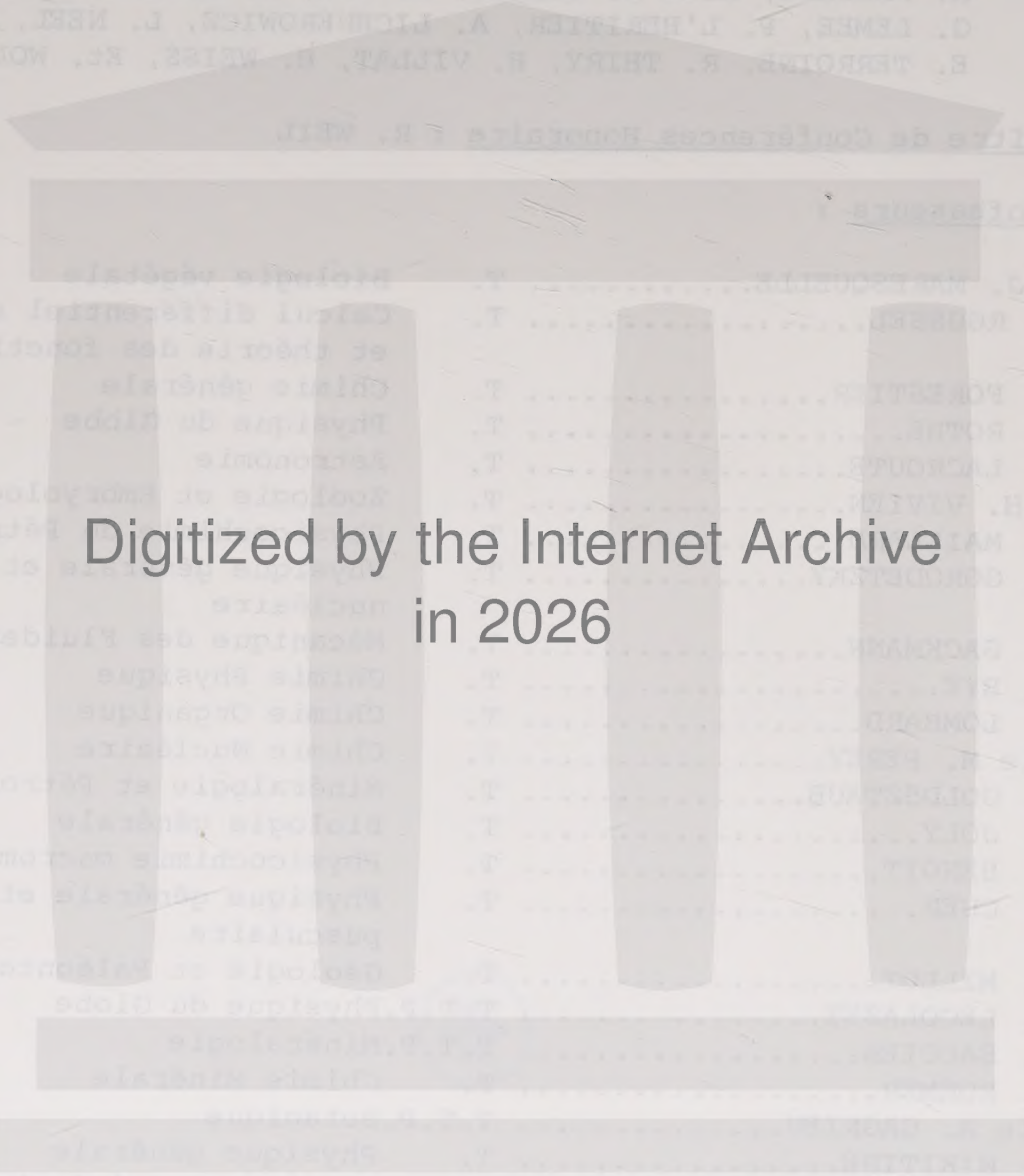
Université de Strasbourg
Faculté des Sciences

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN
Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT.
Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mlle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE.....	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL.....	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J. ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD.....	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY.....	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE.....	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD.....	T.	Chimie Organique
Mle M. PEREY.....	T.	Chimie Nucléaire
S. GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY.....	T.	Biologie générale
H. BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER.....	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER.....	T.	Chimie Minérale
Mle A. GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE.....	T.	Physique générale
F. STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B. WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET.....	T.	Electrochimie
G. OURISSON.....	T.T.P.	Chimie
A. COCHE.....	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF.....	T.	Physique générale
J. FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547012_0007

P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la Physique
H. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels.
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie

J. LUCAS..... P.S.C.Géologie
G. GLAESER..... T. Mathématiques
J.J. THIEBOLD..... P.S.C.Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT..... Physique
R. MARCHESSAULT..... Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER..... Mathématiques
R. MORIARTY..... Chimie Organique
J. AUSLANDER..... Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H. DANAN..... Physique
Mme WINTER Ch..... Physique
J.P. EBERHART..... Minéralogie
Mme D. CAGNIANT..... Chimie
X. FERNIQUE..... Mathématiques
J. STREITH..... Chimie
J.H. WEIL..... Chimie biologique
F. GAUTIER..... Physique propédeutique
G. SUTTER..... Physique électronique
D. FOATA..... Mathématiques
J.I. VERDIER..... Mathématiques
J.M. LEHN..... Chimie
Cl. ROBERT..... Physique
M. LACROUTE..... Biologie végétale
M. GOUNOT..... Botanique
J. PRADINES..... Mathématiques
A. GIRARDIE..... Biologie animale
F. BECKER..... Physique mathématique
J. DEHAND..... Chimie minérale
Cl. GODBILLON..... Mathématiques
M. KAROUBI..... Mathématiques
A. MIGNOT..... Mathématiques appliquées

Maitres de Conférences associés :

V. AVANISSIAN..... Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

J. LUCAS..... P.S.C.Géologie
G. GLASER..... T. Mathématiques
J.J. THIEBOLD..... P.S.C.Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT..... Physique
R. MARCHESSAULT..... Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER..... Mathématiques
R. MOSIARTY..... Chimie Organique
J. AUBLANDER..... Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H. DANAN..... Physique
Mme WINTER Ch..... Physique
J.P. EBERHART..... Minéralogie
Mme D. CAGNIANT..... Chimie
X. FERRIOUX..... Mathématiques
J. STRETTA..... Chimie
J.H. WEIL..... Chimie biologique
F. GAPTIER..... Physique propédeutique
E. SUTTER..... Physique électronique
D. POATA..... Mathématiques
J.L. VIENOT..... Mathématiques
J.M. GUIN..... Chimie
Cl. ROUBEY..... Physique
M. LAUSSOTE..... Biologie végétale
M. CHOPOT..... Botanique
J. PAQUES..... Mathématiques
A. CHARCZE..... Biologie animale
F. DECKER..... Physique mathématique
J. SAMAT..... Chimie minérale
Cl. COMPIAGNE..... Mathématiques
M. KAMOUN..... Mathématiques
A. MERROT..... Mathématiques appliquées

Maîtres de Conférences Associés :

V. NAVARRETAM..... Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-ES

A ma mère

A ma femme

En témoignage

de profonde affection

A la mémoire de mon père
et de mon beau-père

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide de la Faculté des Sciences de Strasbourg, sous la direction de

Monsieur le Professeur J. BRENET

à qui j'exprime ma vive reconnaissance pour ses conseils et pour l'intérêt et la bienveillance qu'il m'a toujours prodigués.

Je remercie Messieurs les Professeurs J. BYE, J.P. SCHWING et M. BONNEMAY qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie Monsieur le Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a permis de mener ce travail à son terme, ainsi que Mademoiselle QUINTIN, Professeur Honoraire à la Faculté des Sciences de Paris, qui m'a parrainé dans cet organisme.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur M. BONNEMAY et ses collaborateurs, principalement Messieurs J. CLAVILIER et M. COSTA, qui m'ont accueilli pendant deux semaines en Avril 1964 au Laboratoire d'Electrolyse du Centre National de la Recherche Scientifique de Bellevue, pour étudier des techniques expérimentales que j'ai utilisées dans ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur E. GOESSEL, souffleur de verre, qui a réalisé un montage difficile et des réparations délicates et à Madame MIGNOTTE et Monsieur J. MAIRE qui se sont chargés de la frappe de cette thèse et de la mise en forme des croquis.

LISTE DES SYMBOLES UTILISES

a_x	activité de l'espèce x au sein de la solution
α	coefficient de transfert anodique
b	pente des droites ln th $\lvert nF\eta /4RT \rvert = f(t)$
C_d	capacité différentielle
C_i	capacité intégrale
c_x	concentration del'espèce x au sein de la solution
c^*_x	concentration de l'espèce x dans le plan de plus intime approche de la couche double
$\Delta G°$	variation d'enthalpie libre d'activation
e	électron
E.C.S.	électrode au calomel dans KCl saturé
E.N.H.	électrode normale à hydrogène
f_x	facteur d'activité de l'espèce x
F	Faraday
h	constante de Planck
i	densité de courant à travers l'interface
i_a	densité de courant anodique
i_c	densité de courant cathodique
i_o	densité de courant d'échange
i_{o_v}	densité de courant d'échange vraie
k	constante de Boltzmann
K_o	constante de vitesse apparente
K_{o_v}	constante de vitesse standard vraie
n	nombre d'électrons
Ox	espèce oxydée
p	nombre entier positif ou nul
Φ_{Me}	potentiel électrique interne du métal
Φ_o	potentiel au point de charge nulle
Φ_s	potentiel électrique au sein de la solution

q	densité de charge
R	constante universelle des gaz
Red	espèce réduite
σ	tension superficielle
t	temps
T	Température absolue
τ	constante d'intégration
U'	tension d'électrode/E.C.S.
U	tension d'équilibre/E.C.S.
U'_h	tension d'électrode/E.N.H.
U_h	tension d'équilibre/E.N.H.
U_{oh}	tension d'équilibre standard/E.N.H.
$U'_{h,o}$	tension d'électrode/E.N.H. à la date t = O
η	surtension
η_o	surtension à la date t = O
ζ	différence de potentiel entre le plan de plus intime approche de la couche double et le sein de la solution
z_x	nombre de charges élémentaires de l'espèce x

Chapitre I

GENERALITES.

A.- Introduction

L'établissement spontané de la tension d'équilibre thermodynamique d'un système oxydo-réducteur sur une électrode indicatrice plongée dans la solution contenant les espèces réagissantes est souvent un phénomène rapide, bien que des variations de tension beaucoup plus lentes et de faible amplitude aient été signalées au voisinage de la valeur d'équilibre[29]. Dans le cas des électrodes à oxydes de Manganèse, plusieurs auteurs[1,2,3,4] ont observé une évolution très lente de la tension d'électrode en fonction du temps : plusieurs heures (ou dizaines d'heures) sont nécessaires pour obtenir une valeur stable. Gabano[2] a remarqué qu'une fonction mathématique de type exponentiel du temps rendait compte de la forme des courbes tension-temps.

Nous sommes en présence d'un phénomène cinétique bien défini et on peut se demander si l'étude des courbes tension-temps n'est pas un moyen d'accéder aux propriétés cinétiques de certains types d'électrodes. Pour les électrodes à oxydes de manganèse, la complexité de la réaction d'électrode et le manque de connaissances sur les propriétés de l'interface oxyde-électrolyte rendent difficile une interprétation directe.

Nous nous sommes proposés de réaliser une étude du même type en réunissant des conditions se prêtant mieux à une analyse du phénomène, par l'utilisation de systèmes oxydo-réducteurs et d'une électrode indicatrice simples et bien connus.

B.- Définition et approche descriptive du problème.

Le but de ce travail est donc l'étude de l'établissement spontané de la tension d'équilibre d'un système oxydo-réducteur

sur une électrode indicatrice, à partir de l'instant de l'immersion de l'électrode dans la solution contenant les espèces réagissantes dans un excès d'électrolyte indifférent.

Si nous considérons une électrode métallique inerte, parfaitement propre et sèche, trois phénomènes vont se produire simultanément lors de l'immersion :

.1) L'établissement du contact entre le métal et la solution : c'est un problème physico-chimique de mouillage faisant intervenir trois phases de nature différente (solide, liquide et gaz).

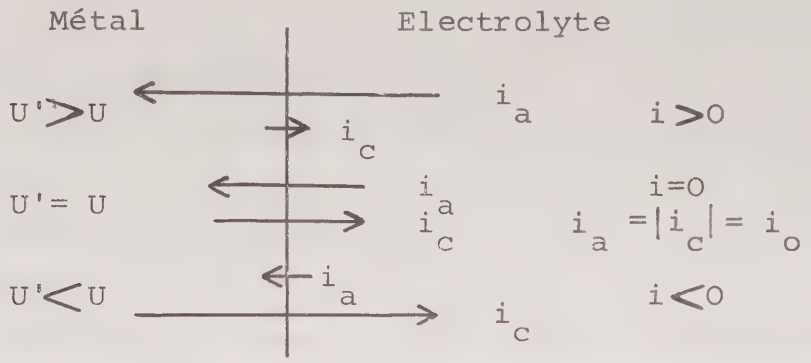
.2) La formation de la couche double à l'interface métal-électrolyte : il s'agit de l'établissement d'un équilibre ionique dont les propriétés sont essentiellement définies par celles de l'électrolyte indifférent et qui peut être compliqué par des phénomènes d'adsorption spécifique.

.3) Une réaction électrochimique à l'interface : elle se traduit par l'apparition d'une différence de potentiel électrique entre le métal et le sein de la solution. Seule, cette grandeur est mesurable à tout instant si l'on dispose d'une électrode de référence et d'un appareil de mesure de tension ayant un temps de réponse approprié. Plus précisément, on mesure une grandeur qui diffère de la précédente par une valeur constante : la tension d'électrode par rapport à l'électrode de référence utilisée (U'). On peut décrire qualitativement ce dernier phénomène[5].

Jusqu'à l'instant du contact entre métal et solution, le potentiel électrique dumétal est égal au potentiel électrique du métal de l'électrode de référence, puisqu'ils sont liés par l'appareil de mesure. Il en est ainsi pendant un très court instant après l'immersion : on peut alors dire que la tension U' est nulle. La tension d'équilibre U, que l'on pourra lire lorsque le métal sera en équilibre dans la solution est en général différente. Sa

valeur ne dépend que des propriétés thermodynamiques de la solution.

Considérons ce qui se passe à l'interface d'un point de vue cinétique. La tension d'électrode étant différente de U, le processus anodique d'oxydation et le processus cathodique de réduction n'ont pas la même vitesse : les densités de courant respectives à travers l'interface sont différentes. Le schéma suivant dû à Vetter[5] illustre les différentes possibilités.



Pour préciser, supposons que U' est inférieur à U (ce qui correspond dans notre cas à U positif) : la densité de courant cathodique est supérieure en valeur absolue à la densité de courant anodique. Le métal cède plus d'électrons à la solution qu'il n'en reçoit. Si l'on suppose que l'appareil de mesure ne permet pas le passage d'un courant électrique, le phénomène reste localisé à l'interface et la densité de charge sur le métal varie : il devient plus positif. Son potentiel électrique augmente et la tension d'électrode se rapproche de U. L'écart entre les valeurs des densités de courant diminue également et l'on tend vers l'état d'équilibre caractérisé par les égalités :

$$U' = U \text{ et } i_a = |i_c| = i_o \quad \text{(densité de courant d'échange)}$$

Comme les densités de courant sont d'autant plus grandes que le système est plus rapide, les propriétés cinétiques jouent un grand rôle dans cette évolution. Il en est de même pour les propriétés

de la couche double, dont dépend la densité de charge sur le métal.

Nous avons développé notre étude dans deux directions principales :

- Sur le plan théorique, mise en équation du problème pour obtenir une relation entre la tension d'électrode et le temps.

- Sur le plan expérimental, mise au point d'une technique permettant d'observer et d'enregistrer les courbes tension-temps.

C.- Choix des conditions expérimentales.

Pour travailler avec des systèmes oxydo-réducteurs simples nous avons utilisé :

- le couple $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$
- le couple Fe^{2+}/Fe^{3+}.

Le chlorure de Potassium est utilisé comme électrolyte indifférent et l'électrode au calomel dans KCl saturé comme électrode de référence.

Ce premier choix nous a conduit à employer l'électrode de Platine comme électrode indicatrice, malgré les difficultés qu'elle introduit :

- Les propriétés de la couche double sont moins bien connues pour les électrodes solides que pour l'électrode de Mercure.

- De nombreux travaux montrent que le Platine ne reste pas inerte dans tout le domaine de stabilité de l'eau : il se forme en particulier dans la région anodique une couche oxygénée à la surface du métal. La nature exacte de cette couche a longtemps été controversée : pour certains auteurs[6,7,8,9,10] il s'agit d'un film d'oxydes de Platine accompagné d'un phénomène de passivation. Pour d'autres[11], il s'agit d'un phénomène d'adsorption de l'oxygène. La première hypothèse semble être la bonne

et ce point de vue est adopté par de très nombreux auteurs.

- La détermination des vitesses de réaction sur électrode solide conduit à des résultats très divergents suivant la nature du traitement préalable de l'électrode[12,13]. De nombreuses techniques sont proposées : certaines font intervenir une oxydation chimique ou électrochimique et on se trouve ramené au problème précédent[14].

- L'évaluation de la surface réelle de l'électrode, souvent différente de la surface géométrique apparente, est également discutée[5]. Cette donnée intervient dans la détermination des capacités différentielles de couche double.

Ces remarques mettent en lumière l'importance très grande de la technique de préparation de l'électrode pour essayer d'obtenir un comportement pratiquement inerte.

Elles expliquent la présence dans ce travail des développements suivants :

- Un recensement des propriétés de la couche double débouchant sur le cas des électrodes solides et du Platine.

- Une étude de la capacité différentielle du Platine en fonction du potentiel imposé, dans les conditions exactes de nos expériences.

- Une étude de l'influence de certaines techniques de traitement préalable de l'électrode sur les propriétés de la couche double et l'allure des courbes tension-temps.

Chapitre II

STRUCTURE DE LA COUCHE DOUBLE ET CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE.

.A - Structure de l'interface métal-électrolyte.

Un métal en contact avec un électrolyte constitue un système physico-chimique hétérogène. D'une manière générale, il s'établit un état d'équilibre caractérisé par une différence de potentiel électrique entre le métal et le sein de la solution. Si les lois qui déterminent la valeur de cette différence de potentiel sont bien connues, elles ne donnent aucun renseignement sur la manière dont cet équilibre est atteint, ni sur la structure de l'interface métal-électrolyte.

L'étude de cette structure a fait l'objet de nombreux travaux : en effet, les propriétés de l'interface ont une grande influence sur la vitesse des réactions électrochimiques. Il est donc important de les connaître.

Dans un but de simplification, on s'est d'abord attaché à l'étude du comportement de l'électrode fonctionnant en l'absence de toute réaction électrochimique : l'électrode dite idéalement polarisable. Mais les résultats de cette étude ont une portée plus générale, car la présence d'un système oxydo-réducteur ne modifie pas sensiblement la structure de l'interface.

Le Mercure, en solution aqueuse, a un comportement qui approche de très près le cas idéal : c'est une des raisons pour lesquelles ce métal a fait l'objet des études les plus nombreuses conduisant aux résultats les plus importants.

La théorie classique de la couche double, puisque c'est ainsi que l'on désigne universellement l'interface, concerne donc en priorité l'électrode idéalement polarisable. Nous allons en résumer les principaux résultats. Nous envisagerons ensuite le cas

des électrodes solides et plus particulièrement le cas du Platine que nous avons utilisé dans notre travail.

1°) Théorie de la couche double[16,17,18,19,20,21]

a - Etude thermodynamique

Une analyse thermodynamique basée sur l'application de l'isotherme d'adsorption de Gibbs permet d'établir une relation entre la tension superficielle σ, la densité de charge sur l'électrode q, le potentiel électrique Φ et les quantités présentes à l'interface de chacune des espèces en solution, chargées ou non chargées. On en déduit la relation :

$$q = \frac{\delta\sigma}{\delta\Phi} \qquad (1)$$

qui appliquée aux courbes électrocapillaires (mesure de la tension superficielle en fonction du potentiel imposé à l'électrode) permet de calculer la densité de charge sur l'électrode. Pour une valeur particulière du potentiel, cette densité de charge est nulle : le potentiel de charge nulle Φ_o correspond au maximum de la courbe électrocapillaire. Lorsque la densité de charge est positive, le potentiel Φ est supérieur à Φ_o : il y a attraction électrostatique des anions par l'électrode. Inversement, si la densité de charge est négative, il y a attraction des cations.

L'existence de cette charge à la surface du métal est évidemment complétée par l'existence d'une charge égale mais de signe contraire du côté de la solution. On peut donc assimiler l'interface à un condensateur chargé dont la capacité sera une grandeur caractéristique :

On définit ainsi la capacité intégrale C_i par la relation :

$$C_i = - \frac{q}{(\Phi - \Phi_o)} \qquad (2)$$

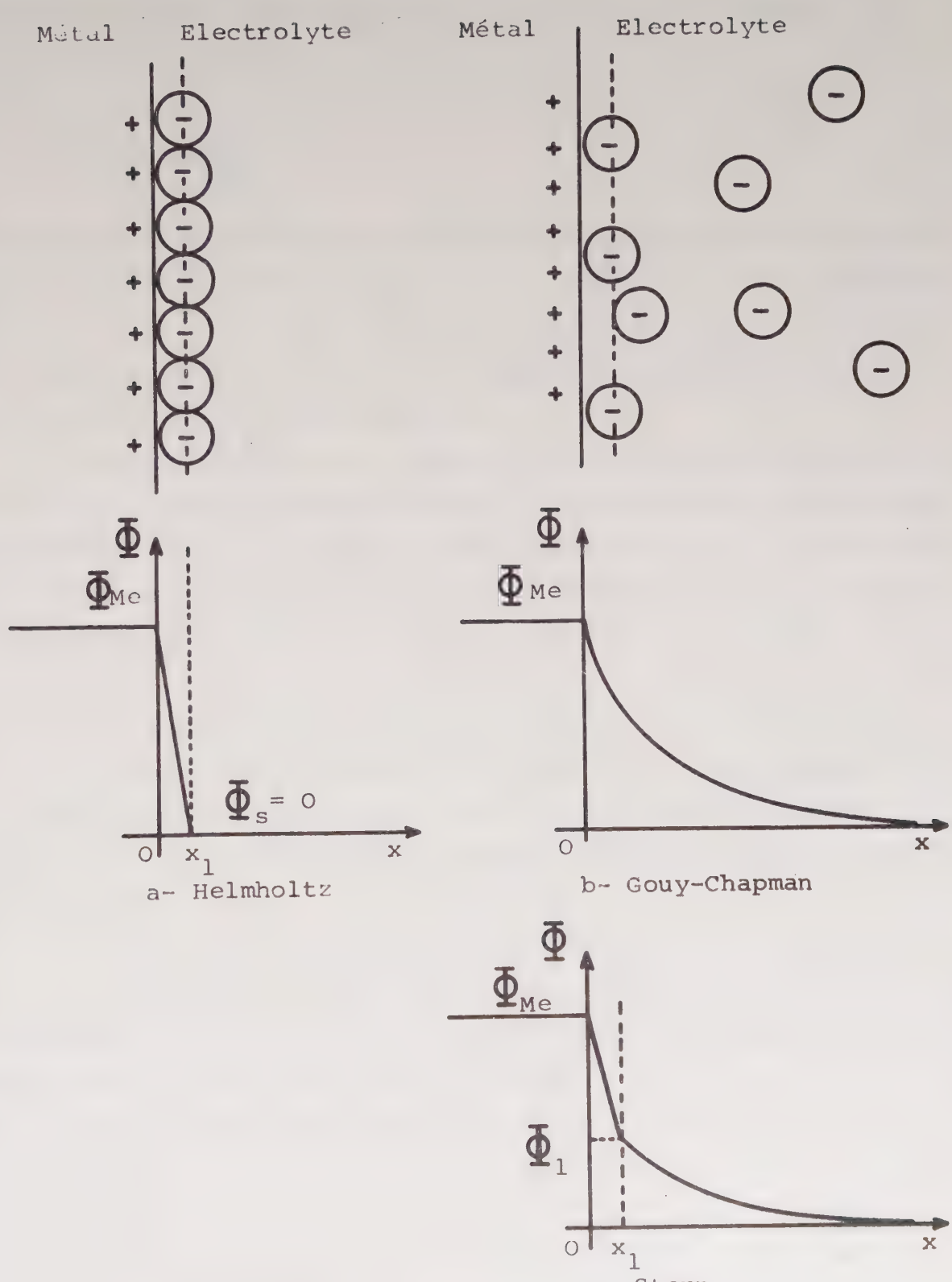

Métal
Electrolyte
Φ
Φ Me
Φ s = 0
0
x 1
x
a- Helmholtz
Métal
Electrolyte
Φ
Φ Me
0
x
b- Gouy-Chapman
Φ
Φ Me
Φ 1
0
x 1
x
c- Stern

Figure 1

Cette grandeur n'est pas mesurable car C_i varie en fonction du potentiel imposé. C'est la raison pour laquelle on définit la capacité différentielle C_d :

$$C_d = - \frac{\delta q}{\delta \Phi} \qquad (3)$$

La capacité différentielle varie également en fonction du potentiel : cependant, pour de petites variations, C_d reste pratiquement constant. Ceci permet sa mesure expérimentale, en utilisant par exemple, un pont de mesure d'impédance alimenté par un courant alternatif de faible amplitude.

On peut établir une relation entre capacité différentielle et tension superficielle qui permet une comparaison entre courbe électrocapillaire et courbe de capacité en fonction du potentiel : elle montre qu'un minimum de capacité différentielle correspond au maximum électrocapillaire (potentiel de charge nulle).

b - Les modèles de couche double.

L'étude thermodynamique ne donne aucun renseignement sur la distribution des ions dans la solution à partir du niveau de l'électrode. Pour résoudre ce problème, plusieurs modèles ont été proposés.

Le plus ancien, dû à Helmholtz, considère l'interface comme un condensateur plan. La figure 1a montre la répartition des charges sur le métal et des ions dans la solution, pour une polarisation positive de l'électrode ($\Phi \gg \Phi_o$). Les charges et les ions constituent véritablement une couche double : là se trouve l'origine d'un terme que l'on a conservé pour désigner les structures où la distribution des ions est beaucoup plus complexe. Dans cette couche double compacte, le potentiel varie linéairement entre la valeur Φ_{Me}, constante dans le métal et la valeur Φ_s,

constante au sein de la solution (pour la commodité, nous considérons dans les figures $\Phi_s = 0$). Ce modèle suppose une relation de proportionnalité entre la charge et le potentiel : ceci est contraire à la relation (1) établie sur des bases thermodynamiques rigoureuses.

Gouy et Chapman ont proposé indépendamment un modèle basé sur les mêmes points de départ que la théorie des électrolytes de Debye-Hückel. Il suppose une distribution de Boltzmann des ions dans la solution à partir du plan de l'électrode. Le potentiel décroit lorsqu'on s'éloigne de ce plan selon une courbe qui a l'aspect de celle de la figure 1b. On utilise dans ce cas le terme de couche double diffuse, que l'on caractérise par son épaisseur 1/K (K : distance réciproque de Debye-Hückel). En tout point, le potentiel est de la forme :

$$\Phi = \Phi_{Me} \; e^{-Kx} \qquad (4)$$

où x est la distance mesurée à partir du plan de l'électrode. Les valeurs des capacités différentielles calculées à partir de ce modèle sont nettement plus grandes que les valeurs expérimentales. En effet, la théorie de Gouy-Chapman considère les ions comme des charges ponctuelles dont la distance au plan de l'électrode peut devenir aussi petite que l'on veut.

Stern résolut ce problème en tenant compte de la dimension finie des ions : il existe une distance minimum d'approche et l'on doit considérer deux parties :

- a) Une couche double compacte du type Helmholtz dont l'épaisseur est définie par la distance séparant le plan du métal du plan de plus intime approche des ions (quelques Angstroëm) et dans laquelle le potentiel varie linéairement.
- b) Une couche double diffuse : la théorie de Gouy-Chapman

reste valable au-delà du plan de plus intime approche. Dans la couche diffuse, le potentiel varie linéairement suivant l'équation :

$$\Phi = \Phi_1 \, e^{-K(x-x_1)} \qquad (5)$$

x_1 est l'abcisse du plan de plus intime approche.
La figure 1c montre la répartition du potentiel selon la théorie de Stern. La valeur du potentiel Φ_1 dans le plan de plus intime approche est une valeur caractéristique de la structure de la couche double qui joue un grand rôle, notamment en cinétique électrochimique.

La capacité totale de la couche double est alors donnée par la relation :

$$1/C_d = 1/C_1 + 1/C_2 \qquad (6)$$

C_1 : capacité différentielle de la couche compacte
C_2 : capacité différentielle de la couche diffuse.
On peut déterminer C_d expérimentalement et calculer C_2 par la théorie de Gouy-Chapman. Grahame en supposant que C_1 ne dépendait que de la charge sur l'électrode, hypothèse cohérente avec l'existence d'une couche compacte du type Helmholtz, a démontré d'une manière particulièrement probante la validité de la théorie de Stern, en l'absence d'adsorption spécifique à l'interface.

Il subsiste cependant des écarts importants entre la théorie et les résultats expérimentaux lorsque la charge sur l'électrode devient élevée : les travaux les plus récents ont montré la nécessité de prendre en considération la dimension finie des ions dans la couche diffuse, ce qui n'est pas fait dans la théorie de Gouy-Chapman.

Par ailleurs, une approche différente du problème, basée

sur l'application de la mécanique statistique a été proposée par deux groupes d'auteurs, sans qu'on puisse encore en déterminer la portée pratique.

c - L'adsorption spécifique

La nécessité de prendre en considération les effets de l'adsorption spécifique, qui fait appel à des forces d'un autre type que celles qui ont été envisagées jusqu'ici, a d'abord été reconnue pour les anions, puis plus tard pour les cations. On peut supposer que tous les ions sont susceptibles d'être spécifiquement adsorbés si la valeur et le signe de la charge sur l'électrode sont favorables.

L'adsorption spécifique des substances neutres se produit également. Nous n'en retiendrons qu'un aspect : ce phénomène a empêché pendant longtemps la vérification de la théorie de Stern du fait de la présence dans les solutions de substances organiques à l'état de traces. Une purification rigoureuse des solutions permet d'éviter l'adsorption spécifique de ces substances.

Pour tenir compte de l'adsorption spécifique des anions, Grahame proposa une modification de la théorie de Stern, en introduisant une distinction entre les distances minima d'approche des ions spécifiquement adsorbés et des ions libres d'adsorption. Les premiers se situent à une distance x_1 du plan de l'électrode et définissent le plan interne de plus intime approche. Les second situés à la distance x_2 (supérieure à x_1) déterminent le plan externe de plus intime approche. C'est uniquement la structure de la couche double compacte qui est modifiée par l'adsorption spécifique. Grahame suppose l'existence d'une liaison de type covalent entre les anions adsorbés et le métal. Cette interprétation ne semble pas satisfaisante. Le modèle de Grahame ne tient pas compte également de la nature dipolaire du solvant (eau).

Devanathan, Bockris et Müller pensent que le principal facteur à prendre en considération est le degré d'hydratation des ions : les ions peu hydratée s'adsorbant plus facilement que les ions fortement hydratés. Cette hypothèse semble plus plausible car elle rend compte de l'augmentation de l'adsorption spécifique lorsqu'on passe de l'ion Fluorure à l'ion Iodure. Le modèle proposé par ces auteurs considère la répartition suivante à partir du plan de l'électrode :

- a) Une couche de molécules d'eau adsorbées et fortement orientées. Les anions spécifiquement adsorbés s'insèrent dans cette première couche.
- b) Une couche d'anions ou de cations hydratés à la distance x_2. On observe ensuite une distribution statistique des ions (théorie de Gouy-Chapman).

La figure 2 illustre ce schéma et montre la distribution du potentiel correspondant à deux cas possibles : la solution contient dans chaque cas un excès d'électrolyte indifférent dont l'anion est spécifiquement adsorbé.

L'adsorption spécifique introduit dans l'étude de la couche double un élément de complication dont tous les aspects n'ont pas encore été résolus : il n'existe pas encore de théorie entièrement satisfaisante permettant de traiter le problème de manière quantitative.

2°) Le cas des électrodes solides[17,21]

a - Généralités

Les propriétés de la couche double sont beaucoup moins bien connues pour les électrodes solides que pour l'électrode de Mercure, bien que ces électrodes soient largement utilisées en cinétique électrochimique.

Plusieurs difficultés expliquent cette lacune :

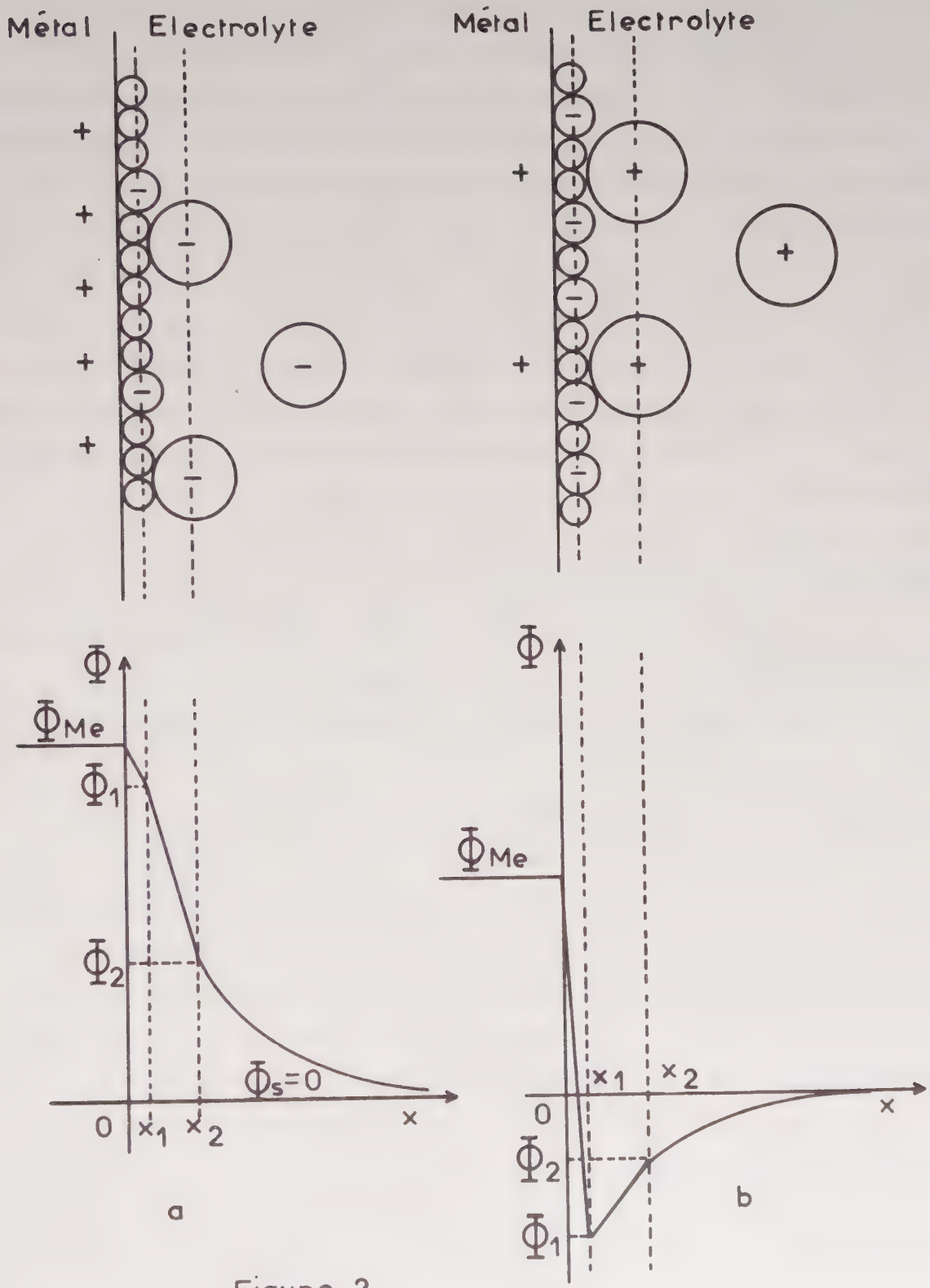

Métal
Electrolyte
Métal
Electrolyte
Φ
ΦMe
Φ1
Φ2
Φs=0
0
x1
x2
x
a
Φ
ΦMe
x1
x2
0
x
Φ2
Φ1
b

Figure 2

- Il est plus difficile d'éviter la contamination par adsorption des impuretés alors que l'électrode à gouttes permet pour le Mercure de renouveler constamment la surface étudiée.

- Il se forme en solution aqueuse des films adsorbés d'hydrogène et d'oxygène à la surface du métal. Il y a réaction électrochimique entre le film et la solution et l'électrode ne peut plus être considérée comme idéalement polarisable. Frumkin souligne une conséquence très importante : on utilise couramment en Electrochimie une technique de nettoyage des électrodes qui consiste en l'application d'une polarisation anodique ou cathodique. Si le potentiel imposé dépasse une certaine limite, l'électrode subit une modification irréversible et son comportement devient nettement différent du comportement normal.

- On dispose rarement de métaux aussi purs que le mercure plusieurs fois distillé. Par ailleurs, l'état de surface de l'électrode solide présente souvent de nombreux défauts : structure polycristalline, rayures, etc...

Nous allons considérer le cas du Platine : c'est un des mieux connus et nous l'avons utilisé dans nos expériences.

b - Propriétés de la couche double pour l'électrode de Platine.

- Potentiel de charge nulle.

Le potentiel de charge nulle dépend de la nature du métal, car il est lié au travail d'extraction des électrons. On peut admettre pour le Platine la valeur + 0,15 à + 0,20 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène[22]. On avait considéré pendant longtemps que le potentiel de charge nulle était différent lorsque la solution contenait un couple oxydo-réducteur réversible (potentiel de Billiter). Frumkin[17] a clairement montré qu'aucun fondement théorique ne justifiait une telle

différence : comme nous l'avons déjà noté, la présence d'un système oxydo-réducteur ne modifie pas la structure de la couche double.

- Capacité de couche double.

Les mesures de capacité différentielles constituant un des principaux moyens d'étude de la couche double, de nombreux auteurs ont réalisé de telles mesures avec le Platine[21].

Une difficulté principale a mobilisé les efforts de nombreux chercheurs : la variation de l'impédance de l'électrode (mesurée en courant alternatif) en fonction de la fréquence du signal de faible amplitude appliqué à l'électrode.

Cet effet, rencontré également avec le Mercure, avait pu être complètement éliminé dans ce dernier cas en modifiant les conditions expérimentales.

Pour les électrodes solides, on arrive effectivement à le diminuer considérablement par divers moyens :

- Utilisation d'une électrode à surface lisse obtenue par fusion de l'extrémité d'un fil.
- Utilisation de monocristaux.
- Purification soignée des solutions.

Clavilier et Pineaux[23] qui ont étudié en détail le phénomène, à la fois en solution aqueuse et dans un mélange de sels fondus, concluent à l'existence d'une propriétés spécifique de la surface du Platine qui n'est pas explicable par toutes les raisons invoquées jusqu'alors (en particulier, l'existence de phénomènes de relaxation de la couche de dipôles d'eau en contact avec l'électrode). Ils proposent une théorie fondée sur la présence à la surface du métal d'un film de très faible épaisseur (monoatomique)[24]. Le phénomène est identique pour une électrode lisse et une électrode rugueuse, en solution aqueuse comme dans

un mélange de sels fondus anhydres. Toutefois, ces auteurs ne précisent pas la nature physique de ce film superficiel.

Les courbes capacité-potentiel dépendent très nettement du pH des solutions étudiées. Les résultats récents de Banta et Hackerman[25] obtenus pour différents électrolytes, montrent la présence de deux maxima, dont la position dans l'échelle des potentiels dépend du pH. Ils interprètent ces maxima par les phénomènes d'adsorption et désorption de l'hydrogène du côté cathodique et de l'oxygène du côté anodique. Les travaux de Breiter[26] permettent d'admettre avec une assez bonne approximation qu'entre les deux régions ainsi définies, l'adsorption d'hydrogène ou d'oxygène n'intervient pas et que la capacité mesurée n'inclut aucun terme relatif à une réaction électrochimique (impédance faradique). Mais une précision est importante, ce comportement ne s'observe que si l'on augmente la valeur du potentiel pendant les mesures : en effet, lorsqu'on atteint une valeur anodique suffisamment élevée, il y a adsorption d'oxygène. La couche oxygénée ainsi formée ne se réduit pas facilement et celà entraine l'apparition d'un phénomène d'hystérésis lorsqu'on diminue la valeur du potentiel à partir de cette valeur anodique.

- Adsorption spécifique ionique.

Les principaux résultats relatifs à l'adsorption spécifique des ions sur le Platine sont dûs à Mme Balashova. De nombreux anions sont adsorbés par le Platine et il y a intéraction avec l'adsorption d'oxygène et d'hydrogène. La présence d'anions préadsorbés limite l'adsorption de l'oxygène et inversement la présence d'oxygène adsorbé inhibe l'adsorption spécifique des ions[27]. Cette conclusion ressort également des travaux déjà cités de Banta-Hackerman et de Breiter.

Mme Balashova a également étudié l'influence du traitement

préalable de l'électrode sur l'adsorption[27]. Celle-ci est considérablement diminuée lorsqu'un traitement thermique (recuit) a été appliqué au Platine : ce fait résulte d'une amélioration de l'état de surface (recristallisation, guérison des fissures).

- Conclusion

La connaissance des propriétés de la couche double pour le Platine reste encore très imparfaite, en ce qui concerne la couche compacte (la structure de la couche diffuse doit être la même que pour l'électrode de Mercure et les résultats connus sont applicables). Nous retiendrons des paragraphes précédents les points suivants :

- Il semble possible, dans une zone limitée de potentiel dépendant du pH, d'utiliser l'électrode de Platine sans être gêné par l'adsorption d'oxygène ou d'hydrogène. En l'absence de données directement applicables aux conditions de nos expériences, il nous a semblé nécessaire de préciser ce point en réalisant des mesures de capacité différentielle en fonction du potentiel imposé à l'électrode. Le traitement préalable de l'électrode doit jouer un grand rôle et il faut éviter les techniques électrochimiques utilisant une polarisation anodique ou cathodique.

L'adsorption spécifique des anions est importante à la surface du Platine : elle est également liée à la préparation préalable de la surface.

B.- Elements de base de cinétique électrochimique[18,21,28,29]

Nous résumons ici les calculs qui conduisent aux relations que nous utiliserons dans la suite de ce travail, en tenant compte des modifications introduites par la structure de la couche double diffuse et de nos conditions expérimentales.

1°) Conventions-Définitions.

Nous considérons le système oxydo-réducteur :

$$\text{Red} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \text{Ox} + ne$$

- i_a est la densité de courant anodique (réaction dans le sens 1) : c'est une quantité positive, par convention.
- i_c est la densité de courant cathodique (réaction dans le sens 2) : c'est une quantité négative.
- La densité de courant totale i est la somme algébrique des grandeurs i_a et i_c.
- α est le coefficient de transfert anodique
- La surtension η est définie par la relation

$$\eta = U_h' - U_h$$

2°) Equations fondamentales.

Nous partons des expressions des densités de courant établies par un raisonnement classique en tenant compte de la structure de la couche double (figure 1c).

Si nous utilisons comme électrode de référence l'électrode à hydrogène normale, nous avons les relations :

$$U_h' = \Phi_{Me} - \Phi_s$$

et

$$\xi = \Phi_1 - \Phi_s \quad \text{(potentiel électrocinétique)}$$

La densité de courant anodique s'écrit :

$$i_a = nF \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{(\Delta G^\circ)_a}{RT}\right] a_{red} \exp(-z_{Red} \frac{F}{RT} \xi) \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}(U_h' - \xi)\right] \quad (6)$$

et la densité de courant cathodique :

$$i_c = -nF \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{(\Delta G°)_c}{RT}\right] a_{Ox} \exp(-z_{Ox} \frac{F}{RT} \xi) \exp\left[-(1-\alpha)\frac{nF}{RT} (U'_h - \xi)\right] \quad (7)$$

3°) Constante de vitesse standard vraie et densité de courant d'échange vraie.

Ces grandeurs sont définies dans le cas où $\xi = 0$. On néglige l'influence de la structure de la couche double.

Nous avons à l'équilibre :

$$i_o^v = i_a = |i_c| = nF \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{(\Delta G°)_a}{RT}\right] a_{Red} \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} U_h\right] \quad (8)$$

$$= nF \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{(\Delta G°)_c}{RT}\right] a_{Ox} \exp\left[-(1-\alpha)\frac{nF}{RT} U_h\right] \quad (9)$$

Introduisons la relation de Nernst :

$$U_h = U_{oh} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (10)$$

Nous obtenons :

$$i_o^v = nF \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{(\Delta G°)_a}{RT}\right] \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} U_{oh}\right] a_{Ox}^{\alpha} a_{Red}^{1-\alpha} \quad (11)$$

$$= nF \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{(\Delta G°)_c}{RT}\right] \exp\left[-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} U_{oh}\right] a_{Ox}^{\alpha} a_{Red}^{1-\alpha} \quad (12)$$

La constante de vitesse standard vraie est définie par les relations :

$$K_o^v = \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{(\Delta G°)_a}{RT}\right] \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} U_{oh}\right] \quad (13)$$

$$= \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{(\Delta G°)_c}{RT}\right] \exp\left[-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} U_{oh}\right] \quad (14)$$

L'expression de la densité de courant d'échange vraie devient :

$$i_o^{\,v} = nF\, K_o^{\,v}\, a_{Ox}^{\alpha}\, a_{Red}^{1-\alpha} \qquad (15)$$

4°) Constante de vitesse apparente et densité de courant d'échange apparente.

En réalité, il faut tenir compte de l'existence de la couche double diffuse, caractérisée par la différence de potentiel ξ entre le plan de plus intime approche des ions et le sein de la solution.

Cette différence de potentiel varie d'une manière générale avec la différence de potentiel existant entre le métal de l'électrode et le sein de la solution.

Cependant, il est possible d'éviter en grande partie cette variation en utilisant un excès d'électrolyte ne participant pas à la réaction électrochimique. C'est ce que nous avons réalisé dans nos expériences. Dans ces conditions, on peut admettre les hypothèses suivantes :

- a) ξ conserve une valeur constante indépendante de la différence de potentiel entre le métal et la solution.
- b) Les coefficients d'activité des espèces réagissantes Red et Ox ont une valeur constante indépendante des concentrations, qui sont petites par rapport à la concentration de l'électrolyte indifférent.

A l'équilibre, nous avons encore :

$$i_o = i_a = |i_c| = nF\,\frac{kT}{h}\,\exp\left[-\frac{(\Delta G°)_a}{RT}\right] a_{Red}\,\exp\left[-(z_{Red}+n\alpha)\frac{F}{RT}\xi\right] \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}\,U_h\right] \qquad (16)$$

En tenant compte de l'équation (5) et en introduisant les facteurs d'activité, nous obtenons :

$$i_c = - i_o \exp\left[-(1 - \alpha)\frac{nF}{RT}(U'_h - U_h)\right] \qquad (22)$$

En introduisant la surtension, nous arrivons à l'expression de la densité de courant résultante i :

$$\boxed{i = i_o \left[\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right) - \exp\left(-(1 - \alpha)\frac{nF}{RT}\eta\right)\right]} \qquad (23)$$

Nous utiliserons principalement les relations (20) et (23) qui, soulignons-le, sont indépendantes de l'électrode de référence utilisée.

C.- Relation entre cinétique électrochimique et structure de la couche double compacte.

Les relations du paragraphe B tiennent compte d'une manière quantitative de la structure de la couche double diffuse. Les propriétés de la couche compacte interviennent également, mais d'une manière plus difficile à évaluer, notamment lorsqu'il y a adsorption spécifique des ions.

Dans nos expériences, ce phénomène doit intervenir principalement pour les anions de l'électrolyte indifférent.

D'après Delahay[21], il faut considérer deux effets :

- a) Le recouvrement de l'électrode par l'ion spécifiquement adsorbé qui provoque une diminution du courant à surtension constante puisque la surface utile de l'électrode diminue.
- b) Une variation de la différence de potentiel ξ : dans le cas de l'adsorption spécifique des anions, il en résulte également une diminution de la vitesse de réaction.

Le choix de la valeur à prendre en considération pour ξ dans le cas de l'adsorption spécifique des ions de l'électrolyte indifférent est un problème loin d'être résolu. Nous tiendrons

compte de ces remarques qualitatives lors de la discussion de nos résultats.

Chapitre III

RELATION TENSION-TEMPS LORS DE L'EVOLUTION SPONTANEE DE LA TENSION D'UN SYSTEME OXYDO-REDUCTEUR VERS SA VALEUR D'EQUILIBRE.

A.- Définition du problème et équation fondamentale.

Nous nous proposons de déterminer la relation existant entre la tension d'électrode et le temps, lorsque cette tension évolue spontanément vers sa valeur d'équilibre thermodynamique U_h, à partir d'une valeur $U'_{h,o}$ imposée par un moyen quelconque.

Nous considérons le système suivant : une électrode indicatrice faite d'un métal inerte, plonge dans une solution contenant un système oxydo-réducteur ainsi qu'une électrode de référence permettant de connaître à chaque instant la valeur U'_h de la tension d'électrode du système considéré. L'ensemble constitue une pile dont le schéma de principe est le suivant :

Me / (Red, Ox) / Electrode de Référence

La solution contient un excès d'électrolyte indifférent ne participant pas à la réaction électrochimique.

A l'instant t = 0, l'action extérieure qui maintient la tension d'électrode à la valeur $U'_{h,o}$ cesse instantanément et la tension d'électrode va évoluer spontanément vers la valeur d'équilibre U_h.

La méthode des coupures (interruption instantanée du courant lors d'une électrolyse) constitue un cas particulier important répondant aux conditions du problème posé. L'analyse de cette méthode a été faite par Grahame[26]. Nous nous inspirons du travail de Grahame pour développer un traitement plus général

conduisant à une expression de la relation tension-temps valable pour toutes valeurs de la tension et du coefficient de transfert. Nous verrons plus loin comment ce traitement s'applique aux expériences que nous avons réalisées. En effet, le problème du contact entre le métal et la solution lors de l'immersion introduit une perturbation dont il est important de déterminer l'effet.

Equation fondamentale.

Le courant à travers l'interface métal-électrolyte, qui n'est pas nul aussi longtemps que U'_h est différent de U_h, a uniquement pour effet de modifier la densité de charge sur le métal. C'est un phénomène de charge ou de décharge de la couche double, considérée comme équivalente à un condensateur. Il dépend de deux facteurs :

- a) La densité de courant à l'interface.
- b) Les propriétés de la couche double.

La densité de courant à l'interface est une fonction de la surtension $\eta = U'_h - U_h$, et des concentrations des espèces oxydées et réduites dans le plan de plus intime approche des ions par rapport au plan de l'électrode :

$$i = f\left(\eta, c^*_{Ox}, c^*_{Red}\right) \tag{24}$$

Ces grandeurs sont variables en fonction du temps. En dérivant par rapport à t, nous obtenons :

$$\frac{di}{dt} = \left(\frac{\delta i}{\delta \eta}\right)_{c^*_{Ox},\, c^*_{Red}} \frac{d\eta}{dt} + \left(\frac{\delta i}{\delta c^*_{Ox}}\right)_{\eta,\, c^*_{Red}} \frac{dc^*_{Ox}}{dt} + \left(\frac{\delta i}{\delta c^*_{Red}}\right)_{\eta,\, c^*_{Ox}} \frac{dc^*_{Red}}{dt} \tag{25}$$

La couche double se comporte comme un condensateur, dont la capacité est définie par la relation (3). En exprimant que la variation de la densité de charge dq est égale à i dt, l'équation (3) nous donne :

$$i = - C_d \frac{d\Phi_{Me}}{dt} \tag{26}$$

Si nous dérivons cette expression par rapport au temps, nous obtenons :

$$\frac{di}{dt} = - C_d \frac{d^2\Phi_{Me}}{dt^2} - \frac{dC_d}{dt} \frac{d\Phi_{Me}}{dt}$$

En utilisant l'égalité $\eta = U_h' - U_h = \Phi_{Me} - \Phi_{Me}^{eq}$, nous pouvons écrire l'équation précédente sous la forme :

$$\frac{di}{dt} = - C_d \frac{d^2\eta}{dt^2} - \frac{dC_d}{dt} \frac{d\eta}{dt} \tag{27}$$

Les équations (25) et (27) conduisent à l'expression :

$$- C_d \frac{d^2\eta}{dt^2} - \frac{dC_d}{dt} \frac{d\eta}{dt} = \left(\frac{\delta i}{\delta \eta}\right)_{c^*_{Ox}, c^*_{Red}} \frac{d\eta}{dt} + \left(\frac{\delta i}{\delta c^*_{Ox}}\right)_{\eta, c^*_{Red}} \frac{dc^*_{Ox}}{dt} + \left(\frac{\delta i}{\delta c^*_{Red}}\right)_{\eta, c^*_{Ox}} \frac{dc^*_{Red}}{dt} \tag{28}$$

La solution de l'équation (28) permet d'obtenir la relation existant entre la surtension et le temps. Elle nécessite la connaissance de plusieurs facteurs dont nous ne disposons pas. Nous allons envisager les cas particuliers permettant d'aboutir à une solution approchée du problème.

B.- Solutions particulières.

L'équation (28) se simplifie considérablement si nous envisageons les conditions suivantes :

- une valeur constante de la capacité différentielle dans le domaine de potentiel décrit : le terme $dC_d/d\eta$ devient nul. Cette hypothèse est justifiée si la variation de potentiel n'est pas trop grande ou si la détermination expérimentale de C_d la confirme. La présence d'un excès d'électrolyte indifférent contribue à sa validité.

- les concentrations dans le plan d'approche minimum ne varient pas en fonction du temps (termes dc^*/dt nuls).

Cette seconde hypothèse dépend de deux conditions :

-a) Il faut que la vitesse de la réaction électrochimique soit suffisamment petite pour que la diffusion des espèces réagissantes entre la couche double et le sein de la solution ne limite pas la réaction électrochimique. Nous supposerons cette condition réalisée, en notant que son influence diminue à mesure que la surtension tend vers zéro.

-b) L'utilisation d'un excès d'électrolyte indifférent qui stabilise la valeur de la différence de potentiel ξ entre le plan de plus intime approche dans la couche double et le sein de la solution.

L'équation (23) du chapitre II devient alors utilisable et elle conduit à l'expression simplifiée suivante :

$$- C_d \frac{d\eta}{dt} = i_o \left[\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right) - \exp\left(-(1-\alpha)\frac{nF}{RT}\eta\right)\right] \qquad (29)$$

1°) Solution générale de l'équation (29) [31]

Nous avons une équation différentielle à variables séparées que nous pouvons écrire sous la forme suivante :

$$\frac{d\eta}{(\exp \alpha \frac{nF}{RT}\eta\ )\ (\ 1\ -\ \exp\ -\ \frac{nF}{RT}\eta\ )} = -\ \frac{i_o}{C_d}\ dt \qquad (30)$$

On peut effectuer un développement en série entière du terme $1/(1-\exp - \frac{nF}{RT}\eta)$ lorsque $\exp - \frac{nF}{RT}\eta$ est inférieur à 1. Ceci est réalisé pour toute valeur strictement positive de la surtension ($U'_h > U_h$). Nous avons alors :

$$1/(1\ -\ \exp\ -\ \frac{nF}{RT}\eta\ ) = \sum_{p\ =\ 0}^{p\ =\ \infty} \exp\ -\ p\frac{nF}{RT}\eta \qquad (31)$$

Le premier terme de l'équation (30) devient :

$$(\exp\ -\ \alpha\frac{nF}{RT}\eta\ )(\sum_{p\ =\ 0}^{p\ =\ \infty} \exp\ -\ p\ \frac{nF}{RT}\eta\ ) = \sum_{p\ =\ 0}^{p\ =\ \infty} \exp\ -(p\ +\ \alpha)\frac{nF}{RT}\eta \qquad (32)$$

Par intégration, nous obtenons :

$$-\sum_{p\ =\ 0}^{p\ =\ \infty} \frac{RT}{nF}\ \frac{1}{(p\ +\ \alpha)}\ \exp\ -\ (p\ +\ \alpha)\ \frac{nF}{RT}\eta = -\int \frac{i_o}{C_d}\ dt \qquad (33)$$

ce qui nous conduit à l'expression finale valable pour $\eta > 0$:

$$\boxed{\sum_{p\ =\ 0}^{p\ =\ \infty} \frac{1}{(p\ +\ \alpha)}\ \exp\ -(p\ +\ \alpha)\frac{nF}{RT}\ = \frac{nF}{RT}\frac{i_o}{C_d}\ (t\ +\tau\ )} \qquad (34)$$

où τ représente la constante d'intégration.

Nous pouvons maintenant récrire l'équation (30) sous une forme différente :

$$\frac{d\eta}{(\exp\ (\ \alpha -\ 1)\frac{nF}{RT}\eta\ )\ (\exp\ \frac{nF}{RT}\ \eta\ -\ 1)} = -\ \frac{i_o}{C_d}\ dt \qquad (35)$$

Dans l'équation (35), le terme du premier membre $1/(\exp \frac{nF}{RT}\eta - 1)$ peut être développé en série entière de la même manière que précédemment si $\exp \frac{nF}{RT}\eta$ est plus petit que 1. Ceci est réalisé pour toute valeur strictement négative de la surtension ($U'_h < U_h$).

Nous obtenons pour ce terme la forme suivante :

$$1/(\exp \frac{nF}{RT}\eta - 1) = - \sum_{p=0}^{p=\infty} \exp\, p \frac{nF}{RT}\eta \qquad (36)$$

Le premier terme de l'équation devient égal à :

$$- \sum_{p=0}^{p=\infty} \exp\, (p - \alpha + 1) \frac{nF}{RT}\eta \qquad (37)$$

L'intégration conduit à l'expression finale valable pour $\eta < 0$:

$$\sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{(p - \alpha + 1)} \exp\, (p - \alpha + 1)\frac{nF}{RT}\eta = \frac{nF}{RT} \frac{i_o}{C_d} (t + \tau) \qquad (38)$$

Discussion des résultats précédents :

a - Les séries qui apparaissent dans les équations (34) et (38) sont absolument convergentes dans tout le domaine de validité de ces équations :

- Dans chaque cas, le terme général u_p tend vers 0 quand p tend vers l'infini.

- L'application de la règle de d'Alembert montre que le quotient u_{p+1}/u_p est toujours inférieur à 1.

b - Nous obtenons deux expressions différentes suivant le signe de la surtension. Elles correspondent au fait que la courbe représentative de la densité de courant en fonction de la surtension n'est pas symétrique par rapport au point de coordonnées

$\eta = 0$, $i = 0$, pour une valeur quelconque du coefficient de transfert α. Par contre, cette courbe est symétrique par rapport au point défini ci-dessus lorsque $\alpha = 0,5$. Nous devons constater pour cette valeur particulière une identité entre les deux expressions. Il en est bien ainsi et une formulation unique est alors valable sous la forme :

$$\sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{(2p+1)} \exp\left(-(2p+1)\frac{nF}{2RT}\,\eta\right) = \frac{nF}{2RT}\,\frac{i_o}{C_d}\,(t+\tau) \qquad (39)$$

Nous allons voir que la solution de l'équation (29) conduit plus simplement pour $\alpha = 0,5$ à une expression équivalente à l'équation (39) plus facilement utilisable.

La constante d'intégration qui apparait dans les expressions précédentes peut s'expliciter en considérant que, à l'instant $t = 0$, la surtension a une valeur η_o.

Par exemple, l'équation (34) devient :

$$\sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{(p+\alpha)} \exp -(p+\alpha)\frac{nF}{RT}\eta = \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{(p+\alpha)} \exp -(p+\alpha)\frac{nF}{RT}\,\eta_o + \frac{nF\,i_o}{RTC_d}\,t \qquad (40)$$

Forme des courbes surtension-temps.

Puisque le coefficient de transfert apparait dans les équations (34) et (38), il semble intéressant de voir l'influence de la valeur numérique de α sur la forme des courbes surtension-temps, pour une valeur donnée de la densité de courant d'échange i_o. Le coefficient de transfert apparait seulement dans le premier terme. Il suffit donc de calculer la valeur numérique de ce terme en faisant varier la valeur de la surtension et la valeur de α.

Désignons par S le premier terme des éuqations (34) ou (38) : ces équations peuvent s'écrire sous une forme unique, en explicitant la constante d'intégration :

$$S = S_o + \frac{nFi_o}{RTC_d} t$$

Pour une valeur constante de i_o, la quantité $(S - S_o)$ est proportionnelle à t : nous avons donc calculé cette quantité pour une série de valeurs de α et de η .

S représente la somme d'une série entière convergente de termes exponentiels. Nous décrivons en annexe le procédé de calcul qui nous a fourni des valeurs approchées de S à un millième près, en utilisant un calculateur électronique.

La figure 3 montre les variations de la surtension en fonction de $(S - S_o)$ pour plusieurs valeurs du coefficient de transfert, dans les conditions suivantes :

- le nombre d'électrons échangé n est égal à 1.
- la surtension η_o à l'instant t = 0, vaut + 200 ou - 200 mV.

Nous retrouvons sur ces courbes la symétrie par rapport à l'axe des temps des deux tronçons correspondant à $\alpha = 0,5$, comme nous l'avions prévu d'après la forme des équations obtenues.

Lorsque le coefficient de transfert s'écarte de 0,5, la différence entre la branche des surtensions positives et la branche des surtensions négatives devient rapidement importante.

Lorsque la surtension devient faible, toutes les courbes deviennent parallèles entre elles. Nous verrons en effet plus loin, qu'il est alors possible d'éliminer α de l'équation (29).

Conclusions.

L'utilisation des équations (34) et (38) fournit un

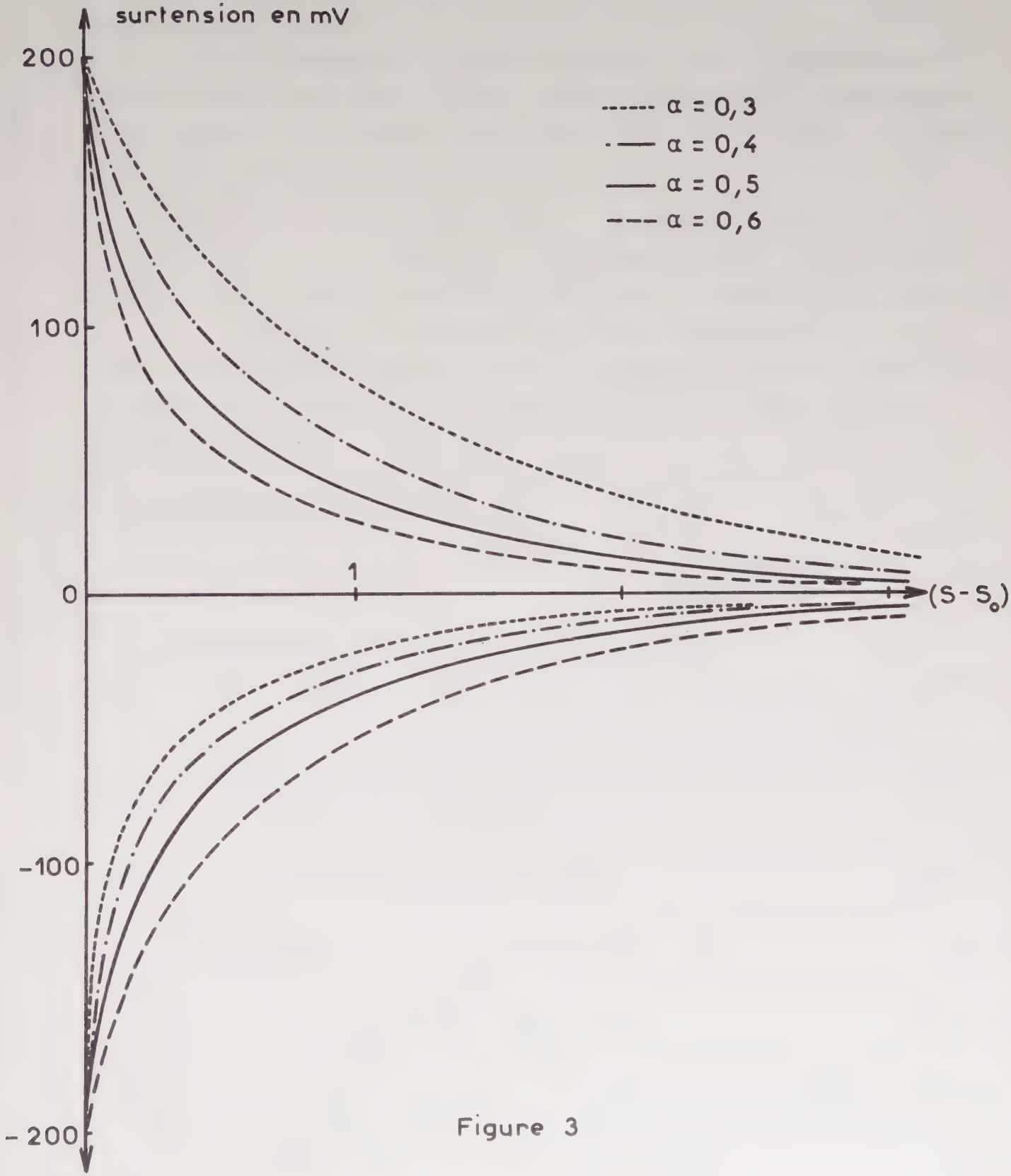


Figure 3

moyen de déterminer les paramètres cinétiques α et i_o, en utilisant par exemple la méthode des coupures et en procédant de la manière suivante :

- On enregistre expérimentalement deux courbes surtension-temps en partant de deux valeurs de surtension symétriques par rapport à la tension d'équilibre du système étudié. L'examen de ces courbes permet de placer la valeur du coefficient de transfert par rapport à la valeur 0,5. Si les courbes sont identiques $\alpha = 0,5$. Si elles ne se superposent pas, α est différent de 0,5, plus grand ou plus petit suivant le sens de la disymétrie.

- On calcule ensuite en machine la quantité $(S - S_o)$ pour différentes valeurs de α en utilisant les valeurs expérimentales de la surtension. La valeur correcte de α est celle qui donne des valeurs de $(S - S_o)$ proportionnelles au temps t.

- La pente de la droite $(S - S_o) = f(t)$ fournit alors la valeur de la densité de courant d'échange i_o, si l'on connait la valeur de la capacité différentielle de couche double.

2°) Solution particulière de l'équation (29)

Nous supposons que la valeur du coefficient de transfert est égale à 0,5. Cette hypothèse se trouve justifiée dans un certain nombre de cas par les données relevées dans la littérature. L'équation (29) prend alors la forme :

$$- C_d \frac{d\eta}{dt} = 2 i_o \operatorname{sh} \frac{nF}{2RT}\eta \qquad (41)$$

dont l'intégration conduit à la relation entre η et t :

$$\ln \operatorname{th} \left| \frac{nF}{4RT}\eta \right| = - \frac{nF}{RT} \frac{i_o}{C_d} (t + \tau) \qquad (42)$$

En explicitant la constante d'intégration, nous obtenons :

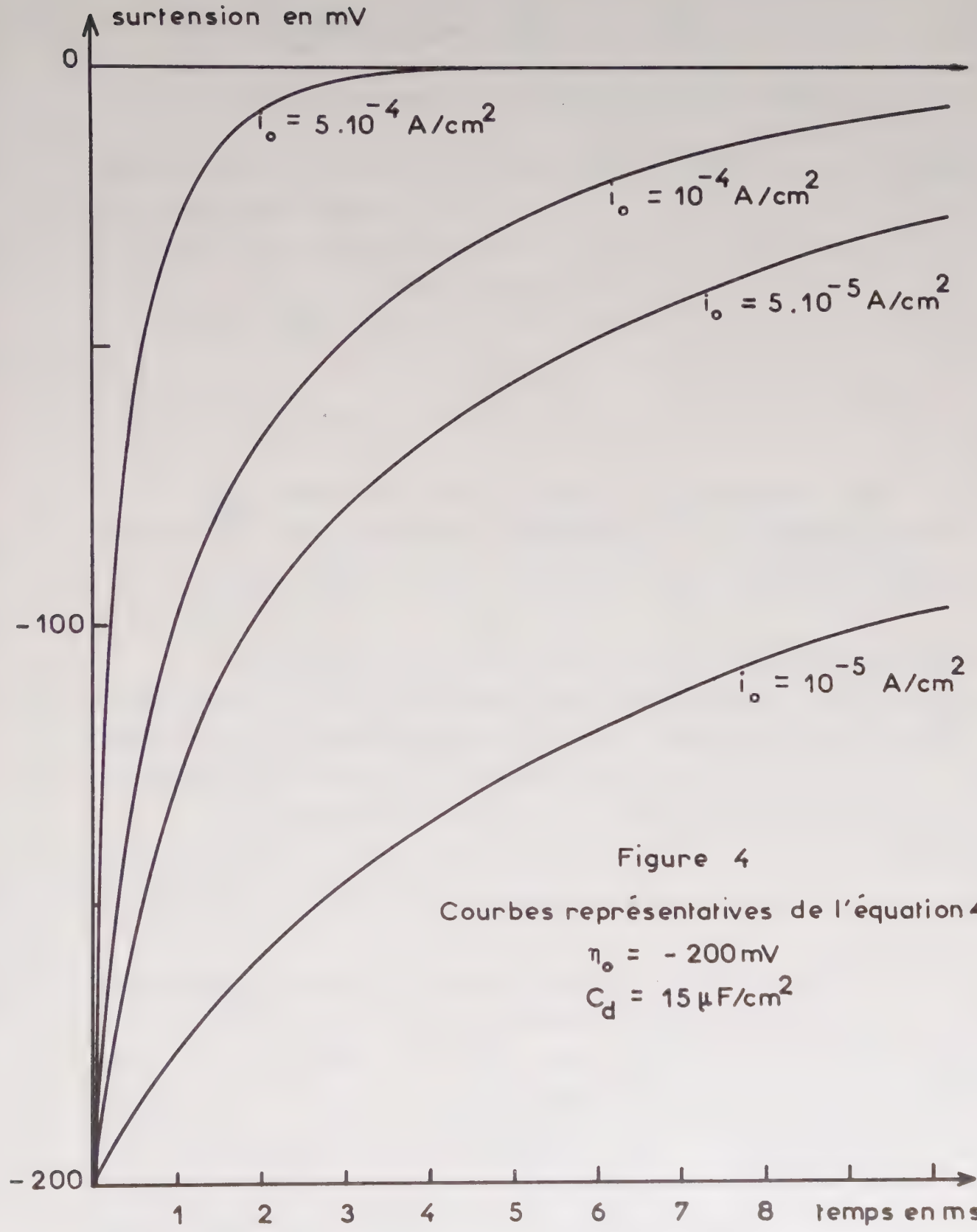


Figure 4

Courbes représentatives de l'équation 44

η_o = - 200 mV

C_d = 15 µF/cm²

$$\ln \text{th}\left|\frac{nF}{4RT}\eta\right| = \ln \text{th}\left|\frac{nF}{4RT}\eta_o\right| - \frac{nF}{RT}\frac{i_o}{C_d}\,t \qquad (43)$$

En utilisant l'identité $\text{th}^{-1}x = 1/2 \ln \frac{(1+x)}{(1-x)}$, nous arrivons à l'expression de $|\eta|$:

$$|\eta| = \frac{2RT}{nF} \ln \frac{1 + \text{th}\left|\frac{nF}{4RT}\eta_o\right| \exp\left(-\frac{nF}{RT}\frac{i_o}{C_d}\,t\right)}{1 - \text{th}\left|\frac{nF}{4RT}\eta_o\right| \exp\left(-\frac{nF}{RT}\frac{i_o}{C_d}\,t\right)} \qquad (44)$$

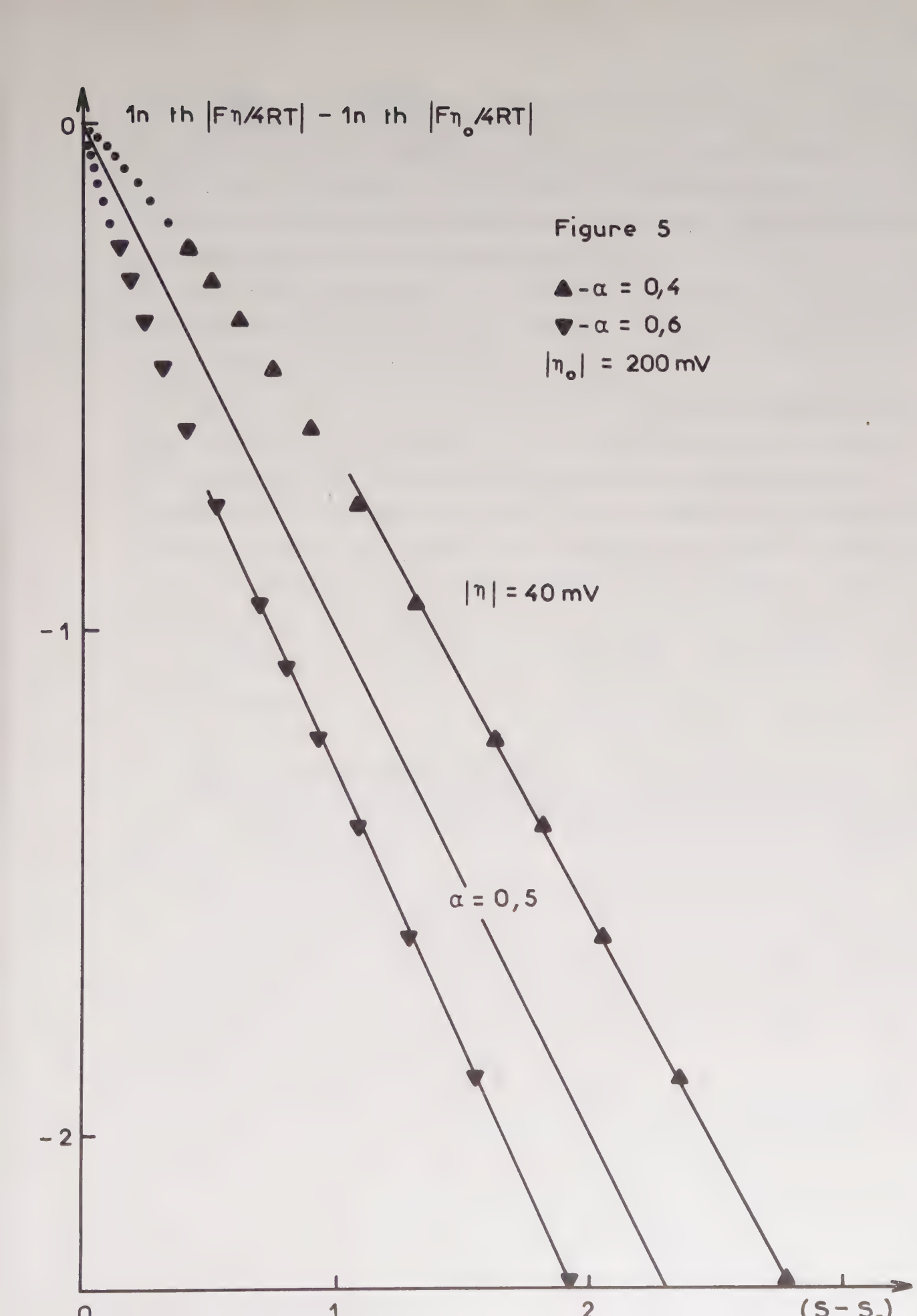
Les équations (43) et (44) ont été établies par Grahame[26]. Plus récemment, Tockstein[28] a également dérivé sur des bases semblables une équation très voisine de l'équation (44).

L'équation (43) se présente sous forme particulièrement intéressante : en représentant graphiquement le logarithme népérien de la tangente hyperbolique de l'expression $|nF\eta/4RT|$ en fonction du temps, on obtient une droite.

La figure 4 présente les courbes surtension-temps calculées à partir de l'équation (44), pour plusieurs valeurs de la densité de courant d'échange i_o.

Extension du domaine d'application de l'équation (43).

Cette équation n'est théoriquement valable que si le coefficient de transfert est strictement égal à 0,5. On peut se demander si l'on fait une erreur importante en utilisant l'équation (43) en tant que solution approchée pour la détermination de i_o, lorsque α varie de 0,4 à 0,6 par exemple. Pour l'apprécier, nous avons tracé sur la figure 5, les courbes représentatives de


ln th |Fη/4RT| - ln th |Fη₀/4RT|
0
-1
-2
0
1
2
(S - S₀)
Figure 5
▲ - α = 0,4
▼ - α = 0,6
|η₀| = 200 mV
|η| = 40 mV
α = 0,5

$\ln \text{th} \left|\frac{F\eta}{4RT}\right| - \ln \text{th} \left|\frac{F\eta_o}{4RT}\right|$ en fonction du temps pour les valeurs 0,4, 0,5 et 0,6 du coefficient de transfert. Pratiquement, nous avons porté en abcisses les valeurs de la quantité $(S - S_o)$ déterminées au paragraphe précédent, qui sont proportionnelles au temps pour une valeur donnée de i_o.

- a) On obtient pour $\alpha = 0,5$, une droite de pente -1. Ceci confirme l'identité des équations (34), (38) et (43) pour cette valeur particulière du coefficient de transfert.

-b) Pour $\alpha = 0,4$ et $\alpha = 0,6$ les points s'alignent approximativement lorsque la surtension devient inférieure à 35 millivolt. Les pentes de ces segments de droites sont respectivement - 0,925 et - 1,075 au lieu de -1, valeur théorique. On voit que l'erreur commise en faisant cette approximation est inférieure à 8 %. Ce chiffre peut être acceptable, si la précision des déterminations expérimentales est du même ordre de grandeur. Dans ces conditions, l'utilisation de l'équation (43) est plus facile et plus rapide.

3°) Autres solutions particulières.

L'équation (29) admet également une solution simple dans les deux cas suivants :

a - Fortes surtensions.

Lorsque la surtension dépasse en valeur absolue 200 millivolt, l'une des densités de courant partielles devient négligeables devant l'autre. Plaçons nous par exemple dans le cas suivant : $U'_h < U_h$ avec $\eta < -200$ mV.

La densité de courant anodique i_a est très petite et l'expression de la densité de courant totale devient :

$$i = - i_o \exp -(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta \qquad (45)$$

L'équation (29) prend la forme :

$$\frac{d\eta}{\exp -(1-\alpha)\frac{nF}{RT}} = \frac{i_o}{C_d}\,dt \qquad (46)$$

dont l'intégration conduit à l'expression :

$$\exp(1-\alpha)\frac{nF}{RT}\eta = \exp(1-\alpha)\frac{nF}{RT}\eta_o + (1-\alpha)\frac{nF}{RT}\frac{i_o}{C_d}t \qquad (47)$$

b - Faibles surtensions

Lorsque la surtension est faible ($|\eta| < 15$ mV), l'expression de la densité de courant se simplifie en linéarisant les termes exponentiels. On obtient la relation classique :

$$i = i_o \frac{nF}{RT}\eta \qquad (48)$$

L'équation (29) prend la forme simple :

$$\frac{d\eta}{\eta} = -\frac{nF}{RT}\frac{i_o}{C_d}\,dt \qquad (49)$$

dont la solution conduit à l'expression :

$$\eta = \eta_o \exp -\frac{nF}{RT}\frac{i_o}{C_d}t \qquad (50)$$

L'équation (50) est valable quelle que soit la valeur du coefficient de transfert.

Notons que l'équation (43) se réduit à l'équation (50) dans le même domaine de surtension : en effet, nous avons :

$$\text{th}\left|\frac{nF}{4RT}\eta\right| \simeq \left|\frac{nF}{4RT}\eta\right| \quad \text{et} \quad \text{th}\left|\frac{nF}{4RT}\eta_o\right| \simeq \left|\frac{nF}{4RT}\eta_o\right|$$

et l'on obtient bien :

$$\ln \frac{\eta}{\eta_o} = - \frac{nF}{RT} \frac{i_o}{C_d} t$$

équation identique à l'équation (50).

Nous utiliserons les équations (43),(47) et (50) dans l'étude de nos résultats expérimentaux.

Chapitre IV

ENREGISTREMENT DES COURBES TENSION-TEMPS.

A.- Technique expérimentale[35]

1°) Principe

Nous nous proposons d'observer et d'enregistrer le régime transitoire de la tension d'électrode d'un système oxydo-réducteur après l'immersion d'une électrode indicatrice dans la solution. Dès l'instant du contact entre le métal et la solution, une cellule galvanique se trouve constituée, répondant au schéma suivant :

$$\text{Me} \;/\; \underset{\text{KCl 1,0 M}}{\text{(Red,Ox) dans}} \;//\; \underset{\text{dans KCl}_{sat}}{\text{KCl}_{sat} \;/\; \text{Electrode au calomel}}$$

Un appareil de mesure de tension, placé entre les deux bornes de cette cellule fournit à chaque instant une mesure de la tension d'électrode par rapport à l'électrode à calomel saturée. Le choix de cet appareil dépend de la durée du régime transitoire que nous voulons observer. Nous avons choisi dans le chapitre d'introduction d'utiliser des systèmes rapides et nous avons vu que l'on pouvait s'attendre à une évolution rapide de la tension vers sa valeur d'équilibre. Ceci nous a conduit à utiliser un oscilloscope calibré relié directement aux bornes de la cellule, suivant le schéma de la figure 6.

L'immersion de l'électrode provoque le déclenchement d'un balayage horizontal de l'oscilloscope. Pour un réglage convenable de la base de temps, on observe sur l'écran une courbe représentative de l'évolution en fonction du temps de la tension d'électrode : un appareil photographique permet de fixer

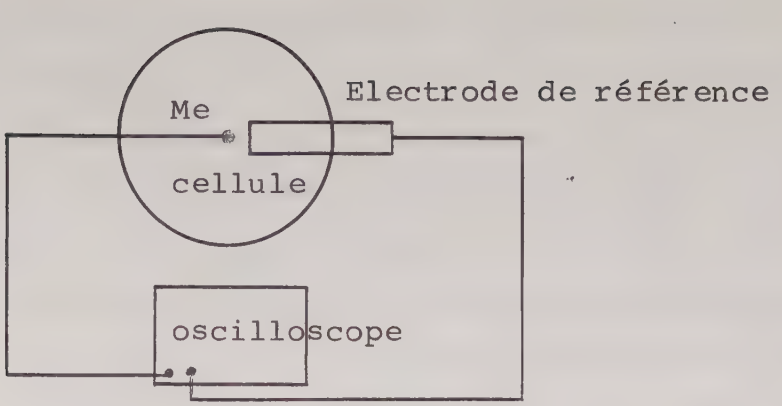


Figure 6

la courbe sur la pellicule. Le cliché est complété en déclenchant manuellement un nouveau balayage lorsque la tension a atteint sa valeur d'équilibre : on obtient alors un segment de droite horizontal. On peut ainsi mesurer directement sur le cliché des distances proportionnelles à la différence de tension $(U'_h - U_h)$, quantité qui représente par définition la surtension.

L'ensemble du dispositif expérimental comprend plusieurs grandes parties que nous allons décrire au travers des différentes opérations qu'elles permettent de réaliser.

2°) Préparation des solutions.

Notre préoccupation essentielle lors de cette opération a été d'obtenir des solutions aussi pures que possible. Elle nous a conduit à réaliser :

- une purification préalable des constituants.
- un mélange de ces constituants à l'abri de l'air, sous atmosphère inerte.

a - Purification de l'eau.

L'eau distillée ordinaire du laboratoire subit deux

distillations successives sous atmosphère inerte (figure 7).

- Dans un premier temps, l'eau additionnée de Permanganate de Potassium et acidifiée est fractionnée sur une colonne à anneaux de Raschig (1). Le but de cette addition est l'oxydation des traces d'impuretés organiques. Seule la fraction centrale est recueillie. Le distillat arrive directement dans le ballon qui constitue le point de départ du second étage de distillation.

- L'eau subit un nouveau fractionnement sur une colonne à pointes (2). La pureté du distillat est contrôlée par conductimétrie (3) : lorsque la résistivité dépasse 10 MΩ.cm, l'eau est admise dans un ballon de stockage (4).

En dehors des périodes de distillation, un courant de gaz inerte est maintenu en permanence dans le montage au niveau du deuxième ballon : le gaz utilisé est l'Azote U de l'Air Liquide.

Le montage est entièrement en verre Pyrex : toutes les jonctions sont réalisées au moyen de rodages normalisés. Le circuit gaz comporte des robinets en Téflon : les jonctions entre tubes sont faites par des raccords en Téflon.

Tout le montage de verrerie est rigoureusement exempt de graisse.

Le ballon de stockage (4) comporte un robinet à sa partie inférieure qui permet de prélever les quantités d'eau tridistillée nécessaires à diverses opérations : rinçages, recristallisations, préparations de solutions annexes.

b - Purification_des_sels.

Nous avons choisi des sels offrant le maximum de garanties au point de vue pureté : il s'agit de produits Merck, si possible dans la qualité Suprapur, ou à défaut dans la qualité Pro Analysi.

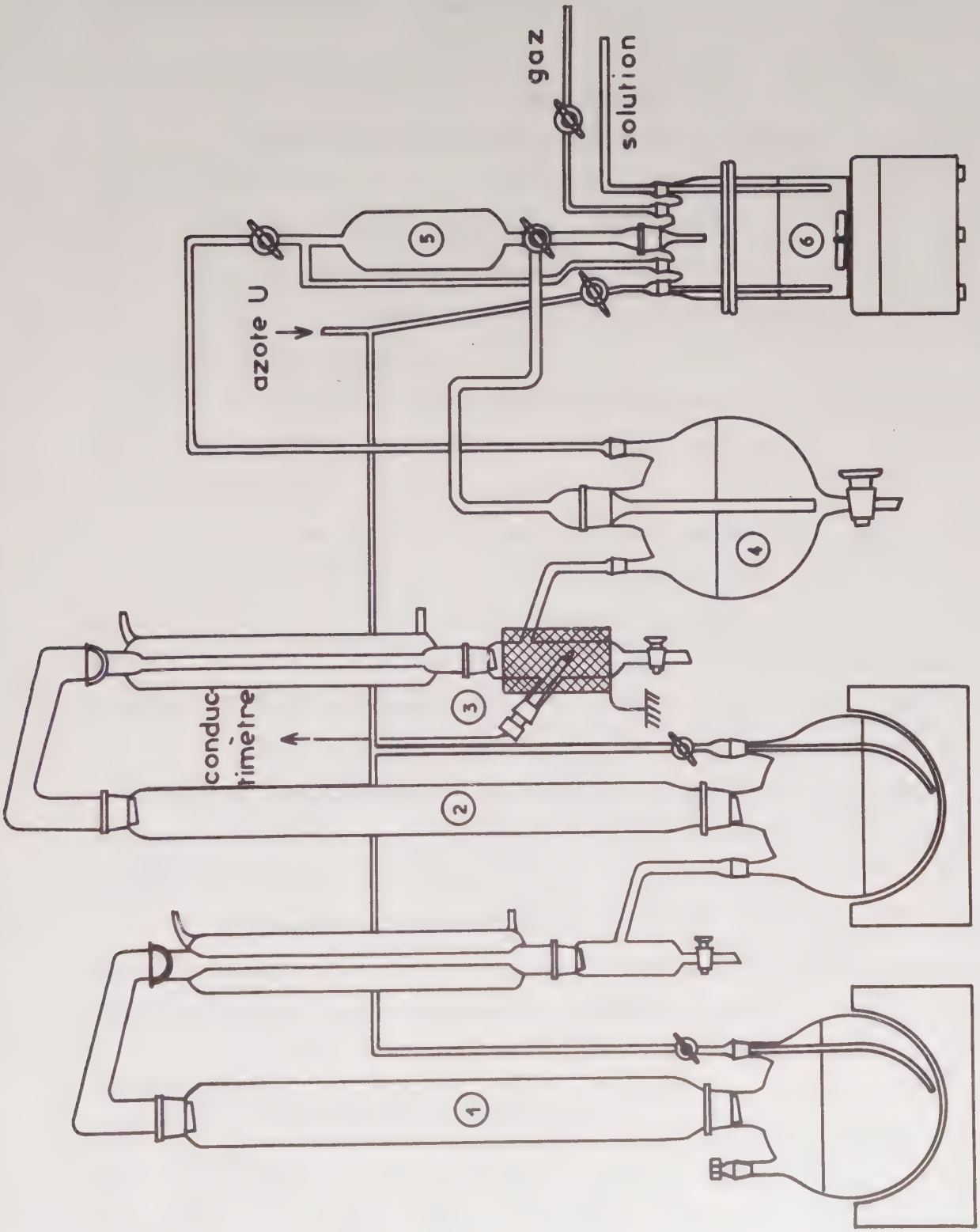


Figure 7

Nous avons recristallisé ces sels dans l'eau tridistillée obtenue par le procédé ci-dessus. Toutefois, nous n'avons pas fait cette opération pour les sels Ferreux et Ferriques.

c - Préparation des solutions.

L'unité de préparation des solutions est solidaire du montage de distillation (figure 7). Elle comprend :

- Une ampoule jaugée de 250 ml (5).
- Un vase de préparation (6).

Les solutions sont préparées sous atmosphère inerte de la manière suivante :

- Les quantités de sel déterminées par pesée de précision sont introduites dans le vase (6) qui est fermé et purgé de l'air qu'il contient.
- L'eau du ballon de stockage est admise dans l'ampoule (5) par surpression, au moyen d'un robinet à trois voies, jusqu'au trait de jauge. Une rotation du robinet permet à l'eau de s'écouler dans le vase. Une agitation magnétique accélère le passage des sels en solution.
- Pour chasser les traces de gaz (oxygène) qui pourraient se trouver occluses dans les cristaux des sels utilisés, un barbotage d'azote U est effectué pendant 15 minutes, au moyen d'un plongeur.

Lorsque le barbotage est terminé, la solution obtenue est transférée par surpression du gaz inerte dans la cellule de mesure, qui a été au préalable purgée de l'air qu'elle contenait.

3°) Préparation des électrodes.

Nous utilisons la méthode mise au point pour le Platine par Clavilier [40,23], modifiée par l'application d'un traitement thermique différent, effectué sous vide.

a - Formation des électrodes.

Un fil de Platine (à 99,99 % de la maison Caplain Saint André) maintenu verticalement est fondu à sa partie inférieure dans la flamme d'un chalumeau gaz-oxygène. Le chalumeau est monté sur une crémaillère permettant un mouvement vertical de la zone de fusion. Il se forme une goutte de métal fondu que l'on peut faire grossir en remontant la flamme. Lorsque la grosseur désirée est atteinte, on arrête le déplacement du chalumeau et on laisse la flamme dans cette position pendant un certain temps (15 minutes). La goutte se trouve ainsi en équilibre à sa température de fusion et peut s'homogénéiser. On descend ensuite très lentement la flamme de manière à assurer un refroidissement sans discontinuité.

Clavilier a montré que les électrodes sphériques obtenues par ce procédé avaient une structure monocristalline :

- Des facettes planes apparaissent dont les orientations correspondent à la structure cristalline du Platine (réseau cubique à faces centrées).

- Le caractère monocristallin est prouvé par diffraction des rayons X.

Nous avons constaté que l'apparition des facettes sur les électrodes était beaucoup plus rapide si l'on procédait au préalable à un traitement thermique (recuit à haute température) du fil commercial. En effet, le Platine commercial présente d'importantes tensions internes qui disparaissent par recristallisation[27].

Nous avons ainsi obtenu des électrodes sphériques d'un diamètre moyen de 1,5 mm.

b - Traitement thermique.

L'électrode obtenue est soumise à un traitement thermique

dans le but :

- d'éliminer les oxydes résultant de la fusion dans la flamme du chalumeau.
- de parfaire la recristallisation du métal.

On relève dans la littérature les données suivantes, relatives à la stabilité des oxydes du Platine :

- L'oxyde PtO, solide, se décompose à 507°C[41].
- L'oxyde PtO_2, solide, fond à 450°C[42]. Le liquide obtenu se décompose à 477°C[41].

Par ailleurs, la recristallisation du Platine devient rapide à partir de 550°C[27]. Ces valeurs voisines indiquent la température limite qu'il faut dépasser, si l'on veut atteindre les deux objectifs définis ci-dessus.

Pour faciliter l'élimination des oxydes, Clavilier effectue son traitement thermique dans un mélange d'hydrogène et d'argon, profitant ainsi de l'action réductrice de l'hydrogène. Cette technique présente, à notre avis, un inconvénient : on sait que l'hydrogène diffuse très largement dans le Platine à haute température, et il n'est pas certain qu'il s'élimine lors du refroidissement. Nous avons préféré conduire notre traitement thermique sous un vide assez poussé et à une température élevée.

Nous avons utilisé le montage de la figure 8 :

- Le four (DAM type 1600) comprend principalement un résistor en graphite alimenté sous basse tension (6 volt) et placé dans une enceinte en verre Pyrex. Une circulation d'eau refroidit les flasques supérieur et inférieur du four.
- Une partie du dispositif créant le vide se trouve directement suspendue à la partie inférieure du four : il s'agit d'un piège à azote liquide et d'une pompe à diffusion. La pompe à palette créant le vide primaire est reliée par un tube

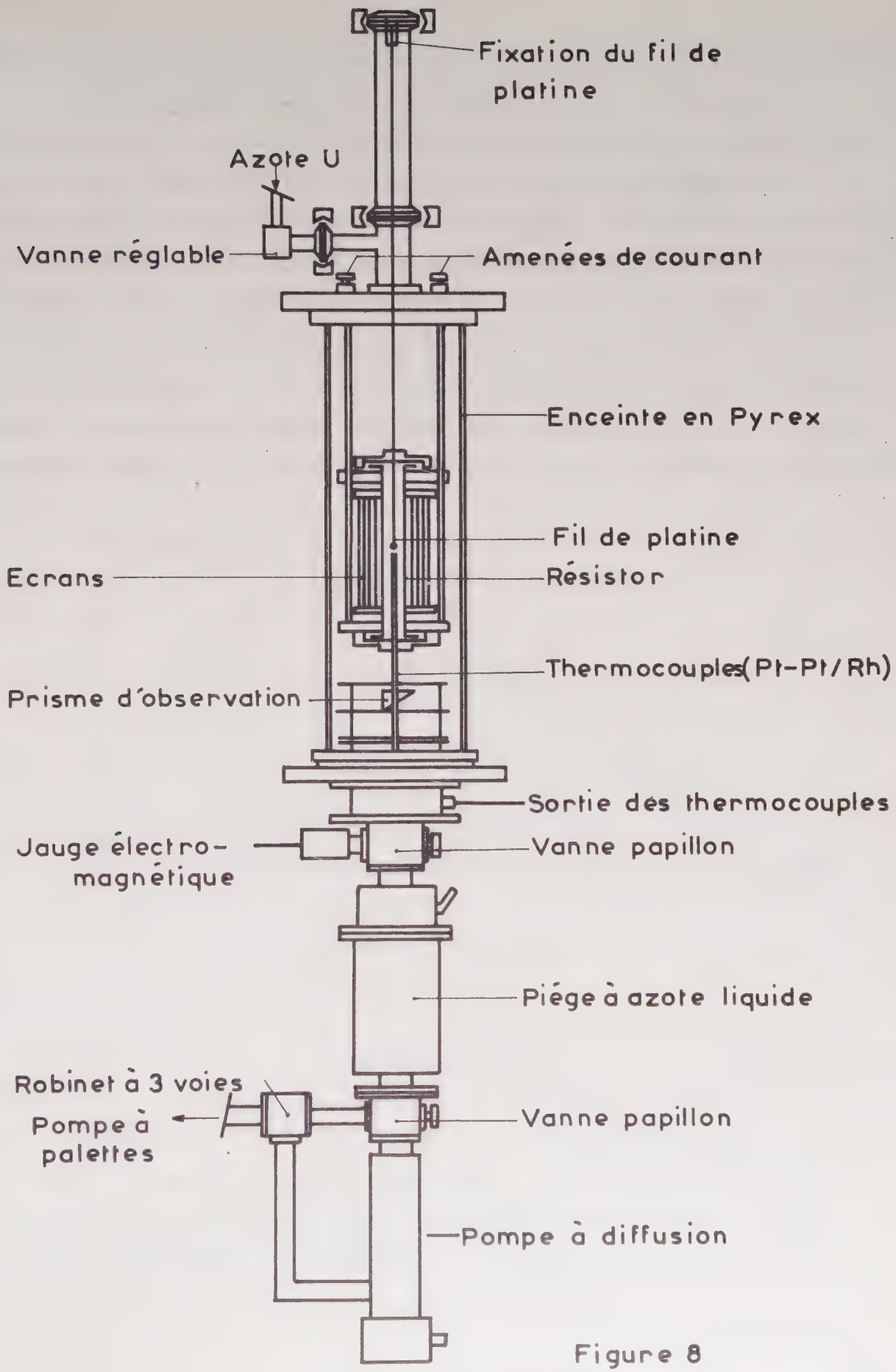

Fixation du fil de platine
Azote U
Vanne réglable
Amenées de courant
Enceinte en Pyrex
Fil de platine
Ecrans
Résistor
Thermocouples (Pt-Pt/Rh)
Prisme d'observation
Sortie des thermocouples
Jauge électro-magnétique
Vanne papillon
Piége à azote liquide
Robinet à 3 voies
Pompe à palettes
Vanne papillon
Pompe à diffusion

Figure 8

souple et un robinet à trois voies à la partie inférieure du piège.

- La température à l'intérieur du four est régulée et programmée par un dispositif d'asservissement électronique (DAM type RT 64). Deux thermocouples Platine-Platine Rhodié sont placés dans la partie centrale du résistor : le premier est relié à la régulation, le second à un enregistreur galvanométrique pour la mesure de la température. Les deux circuits sont indépendants. Ce système permet d'obtenir une variation de la température conforme à la figure 9, avec la possibilité de faire varier indépendemment et dans de larges limites, les vitesses de chauffe et de refroidissement, la température du palier et la durée de ce palier.

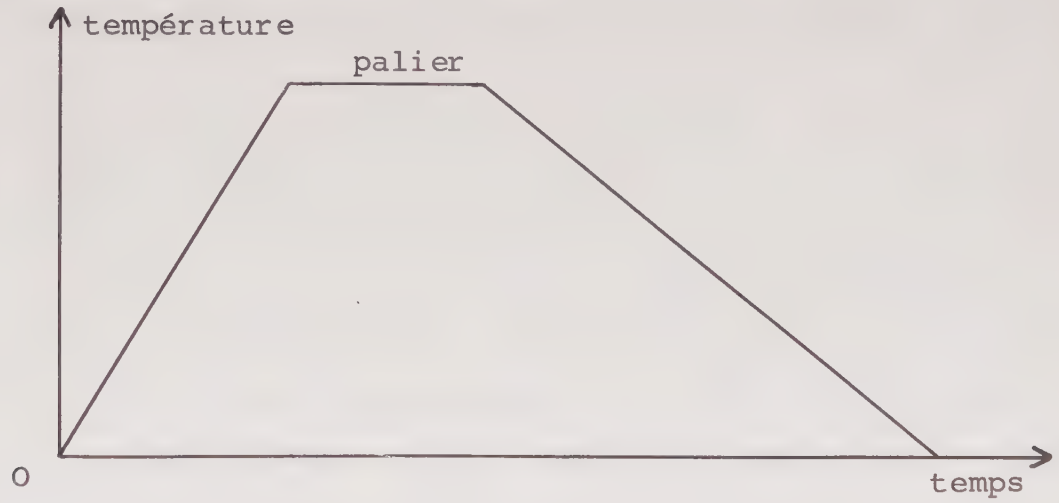


Figure 9

L'électrode ne subit que des variations de température continues et relativement lentes : la vitesse de chauffe couramment utilisée est 1500°C/heure. Pour le refroidissement, on utilise une vitesse deux fois plus lente. La durée du palier peut atteindre plusieurs heures pour un premier traitement : elle est ensuite de quelques minutes. La température du palier est

1500°C.

Le chauffage ne commence que lorsque le vide est suffisamment poussé : on atteint facilement avec ce montage 10^{-5} Torr. Le pompage s'effectue toujours à travers le piège garni d'azote liquide. Cette disposition est importante car elle évite les risques de remontée d'huile qui peut se produire au début du fonctionnement de la pompe à palettes établissant le vide primaire. Il en résulte alors une pollution du matériau placé dans le four, pollution qui résiste à l'élévation de température[43].

Après retour à la température ordinaire, l'enceinte du four est remplie d'azote U grâce à une vanne à débit réglable placée sur la partie supérieure du four.

L'électrode est ainsi prête à l'utilisation.

c - Traitement_après_chaque immersion.

La même électrode est employée pour plusieurs expériences : elle subit une préparation après chaque immersion.

- L'électrode démontée de son support est soigneusement rincée à l'eau tridistillée.

- Elle est maintenue pendant 5 minutes dans l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition, puis abondamment rincée à l'eau tridistillée.

- Elle subit le traitement thermique que nous venons de décrire : la durée du palier est alors limitée à 20 minutes à la température de 1500°C.

d - Conclusion.

Cette technique de préparation fournit des électrodes parfaitement propres, dans un état physico-chimique identique. La surface examinée au microscope apparait très lisse. Toutefois, la méthode présente l'inconvénient d'être longue et de nécessiter

un matériel important.

4°) Enregistrement des courbes tension-temps.

Le dispositif comprend :

- Une cellule de mesuresur laquelle est adapté un système d'immersion de l'électrode.

- Un oscilloscope équipé d'un appareil photographique.

a - La cellule de mesure.

Le schéma de la cellule apparait dans la figure 10. C'est une cellule en verre Pyrex, comportant trois compartiments séparés par des robinets spéciaux pouvant être immergés, et de grande conicité en vue d'éviter les risques de grippage.

- A la partie supérieure du premier compartiment (3), deux tubes communiquent avec le montage, décrit précédemment, de la figure 7 : par le premier, le courant permanent d'azote U maintient la cellule sous atmosphère inerte. Le deuxième permet le transfert de la solution du vase de préparation dans la cellule. Ce compartiment contient également une large grille de Platine cylindrique (8) : cette grille est nettoyée chimiquement et flambée. Son rôle est d'adsorber les traces d'impuretés (surtout organiques) qui pourraient rester dans la solution. Celle-ci reste plusieurs heures en contact avec cette grille.

- La solution passe ensuite dans les deux autres compartiments par les robinets (6). Sur le couvercle du compartiment (4), vient s'adapter par un rodage normalisé le dispositif d'immersion de l'électrode (9). L'azote U passe du compartiment (3) au compartiment (4) par le tube latéral (10) situé au-dessus du niveau des solutions. Il s'échappe par le tube (11) qui plonge dans l'eau du thermostat : on peut ainsi vérifier qu'un débit lent et constant de gaz inerte circule dans le montage.

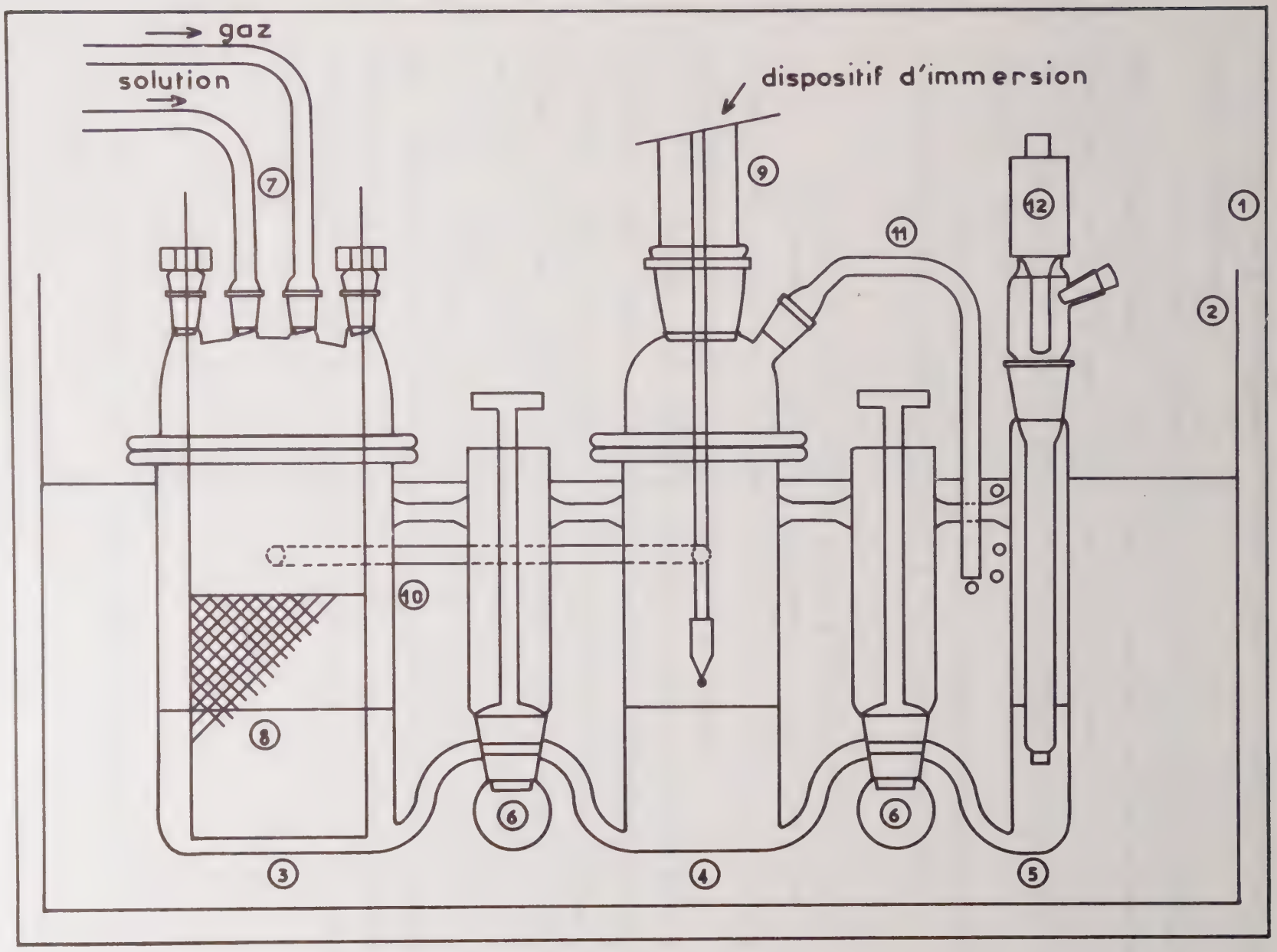


Figure 10

- Le compartiment (5) contient l'électrode de référence (12). C'est une électrode au calomel dans une solution saturée en KCl (Tacussel).

- La cellule plonge dans l'eau d'une enceinte thermostatée de grande capacité (10 litres). L'eau est agitée en permanence Une lampe sert d'élément chauffant. Un thermomètre à contact est relié à un système de régulation. La température obtenue est : (24,65 ± 0,05)°C.

- La cuve du thermostat est elle-même placée dans une cage métallique, pouvant s'ouvrir à la partie supérieure.

b - Dispositif d'immersion de l'électrode (figure 11)

Il permet d'obtenir un mouvement vertical lent de l'électrode sans que celle-ci puisse pivoter sur elle-même : c'est un assemblage de verre Pyrex et de pièces en laiton.

- Le corps du dispositif est constitué par une pièce en verre (8) qui comporte un rodage normalisé s'adaptant sur la cellule, à sa partie inférieure, et une collerette à sa partie supérieure. Les bagues (3) et (4) immobilisent cette collerette entre le joint (5) en nylon et le joint (6) en caoutchouc.

- La bague (2) peut tourner librement sur la pièce (3) sur laquelle elle s'appuie : cette rotation entraîne le déplacement vertical de la vis (1). Celle-ci ne peut tourner sur elle-même car elle comporte une rainure emboitant un ergot solidaire de la pièce (3) fixe.

- Un tube en verre (7) est solidaire de la vis (1), qu'il traverse de part en part.

- Les pièces en verre (7) et (8) permettent de réaliser un joint à mercure assurant l'étanchéité du montage, du côté de la cellule.

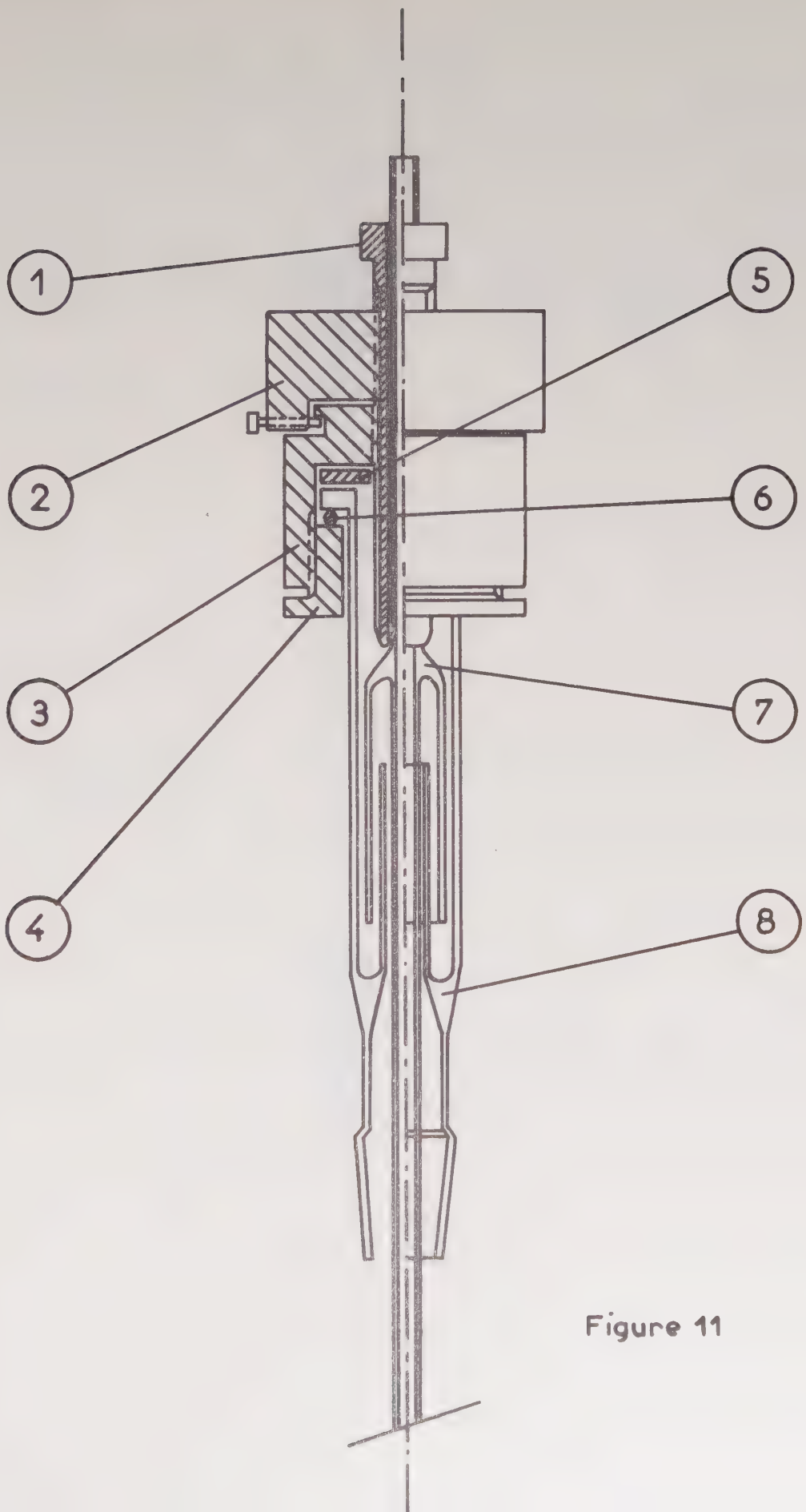


Figure 11

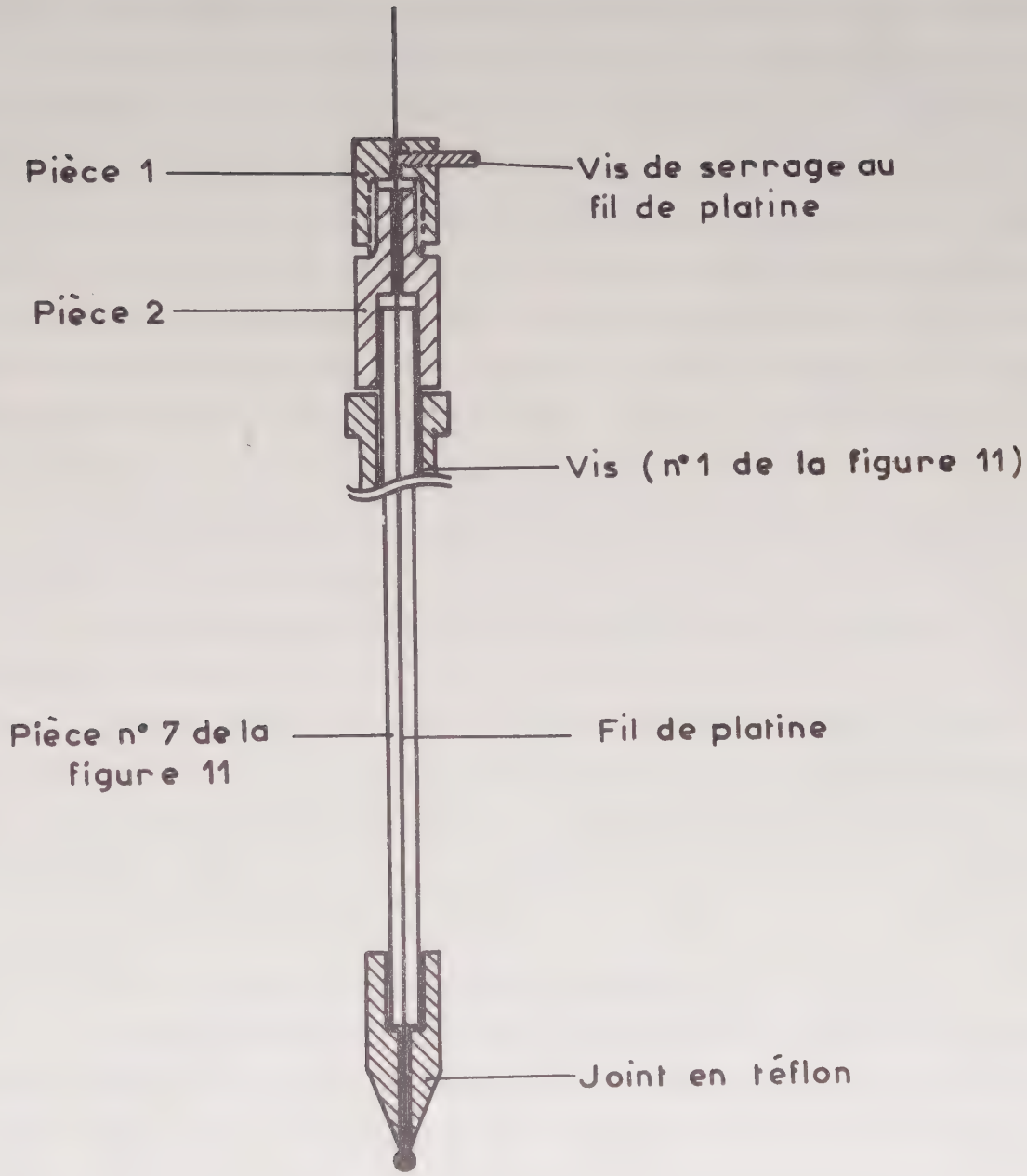

Pièce 1
Vis de serrage au fil de platine
Pièce 2
Vis (n°1 de la figure 11)
Pièce n° 7 de la figure 11
Fil de platine
Joint en téflon

Figure 12

c - Montage de l'électrode (figure 12)

La partie utile de l'électrode est la sphère obtenue par fusion : on conserve une longueur de fil d'environ 20 centimètres.

Le tube en verre (7) de la figure 11 sert de support à l'électrode. Un joint en Téflon de forme conique s'adapte exactement sur son extrémité inférieure : le fil de Platine passe juste dans le trou central du joint. A la partie supérieure du tube, deux pièces en nylon (1) et (2), sont également traversées par le fil, qui est immobilisé par une vis de la pièce (1). La pièce (2) s'appuie sur le haut de la vis (1) de la figure 11. Il suffit alors de dévisser la pièce (2) pour exercer une traction sur le fil de Platine, avec les effets suivants :

- La plasticité du joint en Téflon assure l'étanchéité au niveau de la sphère.

- La traction exercée rend solidaires les pièces (1) et (7) de la figure 11.

Par ailleurs la vis de serrage du fil dans la pièce (1) est assez longue pour permettre d'assurer le contact électrique entre le platine et le câble de connexion à l'oscilloscope, au moyen d'une cosse serrée entre deux écrous.

d - Utilisation de l'oscilloscope.

L'oscilloscope (Tektronix type 581 A) possède une grande sensibilité et une grande stabilité (stabilité des étalonnages et des réglages). L'amplificateur d'entrée est constitué par un tiroir interchangeable : nous avons utilisé un tiroir différentiel (type D) et un tiroir spécial pour courant continu (type H). Dans le deuxième cas, le schéma de principe de la figure 6 est modifié en reliant l'électrode de référence à la masse de l'appareil. Ces deux montages donnent le même résultat car le temps de réponse de l'appareil varie peu : il reste inférieur à 35 ns.

Pour synchroniser le départ du déplacement horizontal du spot (déplacement proportionnel au temps), avec l'instant du contact entre l'électrode et la solution, nous avons utilisé une possibilité de l'appareil, permettant d'obtenir un balayage coup par coup. Sur cette position, une pression manuelle sur un bouton d'armement met le spot en position de départ pour un unique balayage. Lorsque l'électrode entre en contact avec la solution, la différence de potentiel entre cette électrode et l'électrode de référence augmente: cette augmentation provoque le déclenchement du balayage. Pour obtenir un résultat correct, il faut que la différence de potentiel minimum pour obtenir le départ du spot soit petite : ceci fait intervenir la sensibilité de l'appareil. Pour un bon réglage, le seuil de déclenchement ne dépasse pas quelques millivolts. Comme l'augmentation de tension est très rapide au début du phénomène, on obtient ainsi une courbe tension-temps très peu déformée.

On peut observer directement la courbe sur l'écran et déterminer la vitesse de balayage convenable. Un appareil photographique (Tektronix type C 12) s'adapte sur l'appareil et permet d'enregistrer les courbes obtenues. Il reçoit des films Polaroid à développement rapide (10 s). Un réticule lumineux est incorporé à l'écran et apparait sur le cliché. L'étalonnage des déviations verticales et horizontales est donné par rapport au réticule : on retrouve donc le même étalonnage sur le cliché, quel que soit le grandissement de l'objectif de l'appareil photographique.

L'étalonnage de la base de temps est d'origine : nous avons contrôlé qu'il n'avait pas varié de manière appréciable. L'étalonnage de la déviation verticale est réglable sur l'amplificateur d'entrée de l'oscilloscope : un générateur de tension incorporé à l'appareil permet de calibrer la déviation verticale

avant chaque mesure.

Les possibilités de réglage sont les suivantes :

- La vitesse de balayage peut varier de 50 ns à 2 s par cm (le carroyage du réticule a pour base le centimètre).

- La déviation verticale peut varier de 1 mV à 50 V par cm (tiroir type D) ou de 5 mV à 20 V par cm (tiroir type H).

L'ensemble du circuit doit être bien isolé du point de vue électromagnétique : la cellule est placée dans une cage métallique, les connexions avec l'oscilloscope sont réalisées avec du câble coaxial. L'isolation est complétée par l'emploi de papier aluminium.

B.- Etude du temps de réponse du circuit.

Lorsqu'on ferme un circuit électrique comportant un générateur, il s'établit un état d'équilibre avec une vitesse qui dépend des différents composants du circuit. Dans le problème qui nous intéresse, nous pensons que ce sont les phénomènes qui se passent à l'interface métal-électrolyte qui sont les plus lents et qui déterminent l'allure du phénomène transitoire consécutif à l'immersion de l'électrode. Il faut cependant s'assurer que les autres éléments du circuit (oscilloscope, câbles de connexion, électrolyte, électrode de référence) ont un temps de réponse suffisamment court pour ne pas masquer le phénomène propre à l'électrode étudiée.

On peut tenter d'étudier le problème théoriquement, si l'on connait toutes les valeurs des grandeurs qui caractérisent les composants du circuit ou leurs équivalents du point de vue électrique. C'est difficilement réalisable en ce qui concerne la cellule de mesure (électrolyte et électrode de référence).

Expérimentalement, l'expérience suivante doit donner la solution cherchée : considérons le circuit de la figure 6, et

plaçons un interrupteur sur un des fils de connexion à l'oscilloscope. Lorsque l'électrode métallique est immergée et en équilibre au sein de la solution, on ferme l'interrupteur et on observe la courbe tension-temps sur l'oscilloscope. Cette courbe représente la réponse globale du circuit, en l'absence du phénomène que nous voulons étudier. L'interrupteur utilisé doit posséder des qualités particulières pour ne pas introduire de perturbations de tels interrupteurs existent, mais nous n'en avions pas à notre disposition.

Nous avons réalisé une expérience équivalente de la manière suivante : l'électrode étudiée est immergée dans la solution pendant un temps assez long pour qu'elle atteigne son état d'équilibre. Elle est alors séparée de la solution et immédiatement replongée. On observe la courbe tension-temps consécutive à cette réimmersion. Lors de la séparation, un film d'électrolyte reste attaché à l'électrode. S'il ne subit pas de modifications pendant le court instant qui précède la réimmersion, la manoeuvre est équivalente à la fermeture instantanée d'un interrupteur dans la partie du circuit constitué par l'électrolyte.

Le résultat obtenu apparait dans la figure 13.

Nous constatons qu'après une augmentation rapide, la tension tend asymptotiquement vers la valeur déquilibre U_h. Pour définir le temps de réponse du circuit, nous adoptons la convention suivante : c'est la durée qui sépare les dates t_1 et t_2 pour lesquelles la tension atteint respectivement 10 % et 90 % de sa valeur maximale. Dans le cas de la figure 13, nous obtenons :

$\theta = t_2 - t_1 = 4,7$ microseconde.

La courbe obtenue est parfaitement reproductible : si on effectue plusieurs fois l'opération en enregistrant les traces correspondantes sur le même cliché, ces traces se superposent exactement, à condition que le temps de séparation reste court

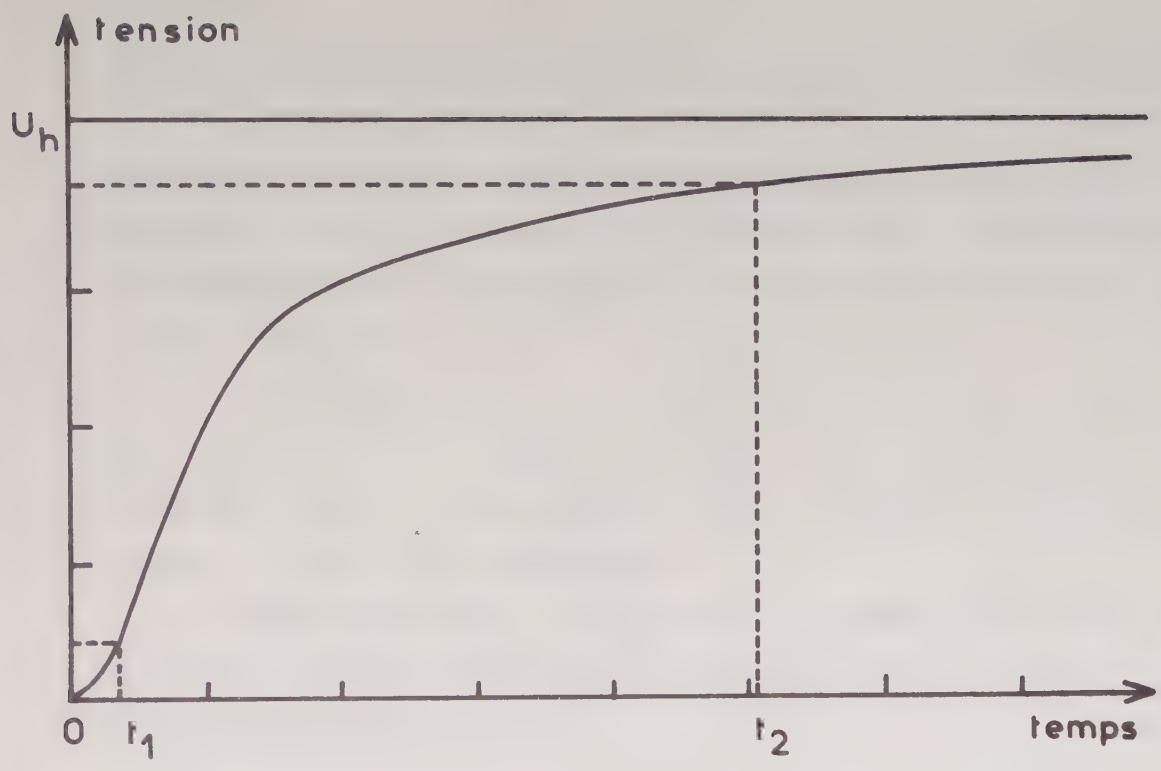


Figure 13

Système $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ dans KCl 1,0 M

- en abscisses, une division représente 1 microseconde
- en ordonnées, une division représente 50 millivolts

Figure 14

(quelques secondes). Si on prolonge ce temps, le temps de réponse augmente.

Nous avons fait varier la concentration du système $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ de 5.10^{-4}M à 40.10^{-4}M : les deux espèces sont toujours présentes en proportions équimoléculaires et l'on obtient la même tension d'équilibre U_h. Toutes les courbes obtenues sont superposables et indépendantes de la concentration du système oxydo-réducteur.

Avec le système Fe^{2+}/Fe^{3+} dans KCl 1,0M, nous avons le même résultat : le temps de réponse est indépendant de la concentrations des espèces réagissantes. La valeur obtenue est la suivante : θ = 5 microseconde.

Nous obtenons pratiquement la même valeur pour les deux systèmes, compte tenu de l'imprecision assez grande sur la détermination de la date t_2.

Le résultat est indépendant de la dimension de l'électrode utilisée et de la vitesse d'immersion.

Chapitre V

RESULTATS EXPERIMENTAUX : MESURES DE CAPACITE DIFFERENTIELLE

Nous avons réalisé des mesures de capacité différentielle sur les Electrodes de Platine que nous avons préparées afin d'obtenir des renseignements sur les points suivants :

1 - L'étendue du domaine où le comportement du Platine n'est pas modifié par la présence d'oxygène ou d'hydrogène adsorbé à la surface du métal.

2 - La variation de la capacité différentielle en fonction du potentiel imposé à l'électrode dans le domaine défini ci-dessus.

Des mesures de capacité ont été également faites pour apprécier l'influence de différents traitements chimiques sur l'état de surface du Platine.

A.- Réalisation des Mesures.

1°) Principe.

Du point de vue électrique, une électrode idéalement polarisable peut être considérée comme équivalente à une capacité et une résistance placée en série.

Si nous considérons une cellule contenant une électrode à étudier de petite surface (capacité C_1, résistance R_1), une contre-électrode de grande surface (capacité C_2, résistance $R_2 \simeq 0$) et un électrolyte indifférent (Résistance R_e), le circuit électrique équivalent est conforme au schéma de la figure 14.

La capacité équivalente aux capacités C_1 et C_2 placées en série est donnée par la relation :

$$1/C = 1/C_1 + 1/C_2$$

Comme la surface de la contre-électrode est très grande par rapport à celle de l'électrode à étudier, C_2 est très grand par rapport à C_1, $1/C_2$ est négligeable devant $1/C_1$ et nous avons :

$$C \simeq C_1$$

La cellule globale est équivalente à une résistance et une capacité (celle de l'électrode à étudier) placées en série.

La mesure de ces deux grandeurs est alors directement possible avec un pont de mesure d'impédance alimenté en courant alternatif : la cellule est placée dans une branche du pont. Dans la branche symétrique, on place en série une boite de résistances étalonnées et une boite de capacités étalonnées. Après équilibrage du pont et pour un rapport de pont égal à 1, les valeurs indiquées par ces boites représentent les valeurs des grandeurs à mesurer.

On obtient ainsi directement la capacité différentielle de l'électrode étudiée. La valeur dépend évidemment de la surface d'électrode en contact avec l'électrolyte. Pour pouvoir comparer les résultats obtenus d'une expérience à l'autre, il est nécessaire de les ramener à l'unité d'aire : une mesure de la surface de l'électrode est indispensable.

Pour étudier les variations de la capacité différentielle en fonction de potentiel, il faut inclure dans le montage un dispositif permettant de polariser l'électrode étudiée. C'est une source de difficultés car on introduit au niveau de l'électrode la superposition d'un circuit alimenté en courant alternatif avec un circuit alimenté en courant continu. Pour interdire au courant alternatif l'accès du circuit de polarisation, on a souvent placé dans ce circuit un bobinage de forte inductance propre. Nous avons adopté une solution beaucoup plus simple en utilisant le dispositif de J. Clavilier[33].

2°) Description

a) Mesures de Capacité.

Le circuit de mesure est conforme au schéma de la figure 15.

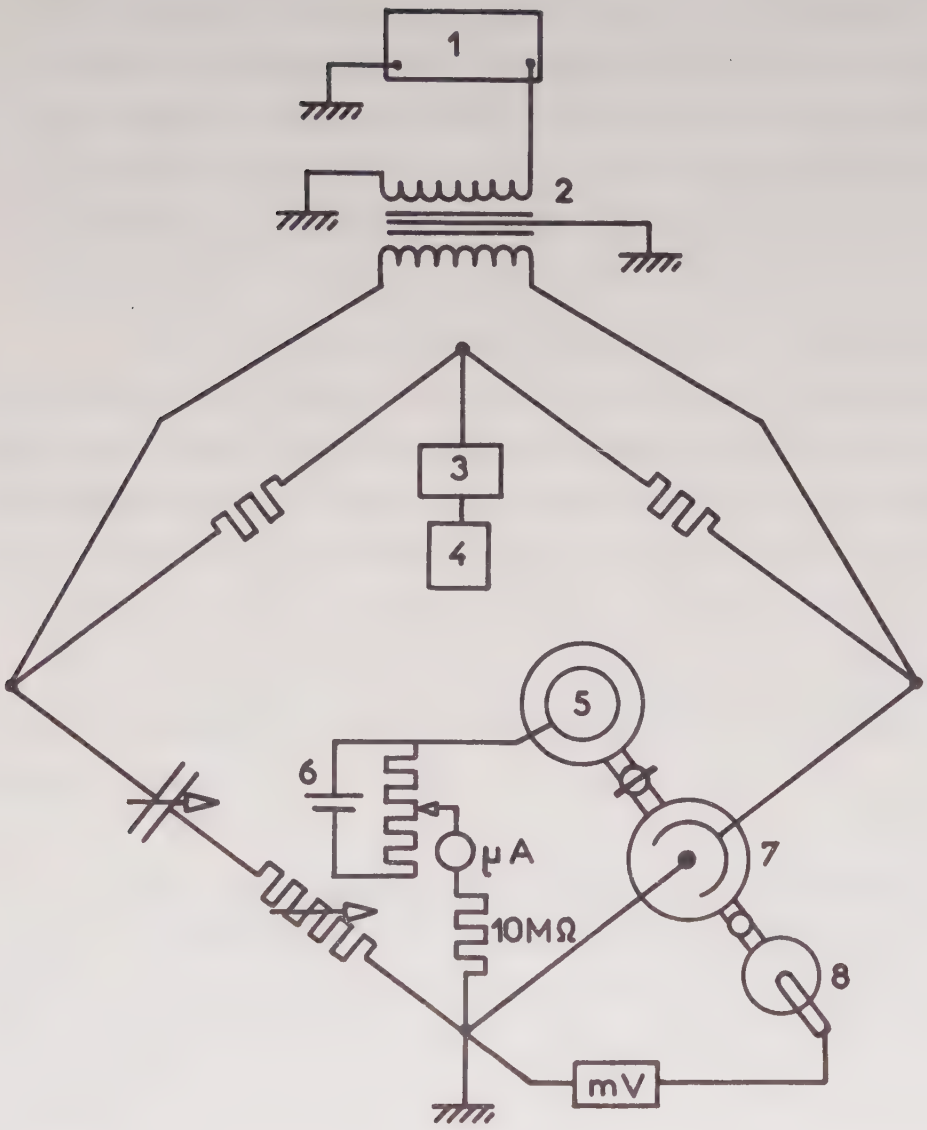
- La cellule de mesure est la même que celle utilisée pour l'enregistrement des courbes surtensions-temps (chapitre IV, figure 10). Nous avons simplement rajouté une contre-électrode en toile de Platine de forme sphérique, centrée sur l'électrode étudiée.

- L'électrode auxiliaire (5) -grand cylindre en toile de Platine- est utilisée pour polariser l'électrode de Mesure grâce au circuit (6) : ce circuit comprend un montage potentiométrique alimenté par un accumulateur, un microampéremètre et une résistance de très grande valeur (10 Mégohms). C'est cette résistance qui interdit pratiquement le passage du courant alternatif dans le circuit (6), d'autant plus facilement que l'amplitude du signal appliqué aux bornes de la cellule doit nécessairement rester faible. Le microampéremètre permet de contrôler l'intensité du courant circulant dans le circuit de polarisation (courant continu).

- Un millivoltmètre placé entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence fournit la mesure du potentiel de l'électrode par un circuit indépendant du circuit de polarisation.

Le circuit du courant alternatif comprend :

- un générateur Basse Fréquence (1) qui fournit le signal alternatif, de fréquence et d'amplitude réglables.
- un transformateur d'isolement (2) est placé entre le générateur et le pont proprement dit.
- des boites de résistances et de capacités AOIP fournissent les éléments variables et fixes du circuit.



1- Générateur BF
2-Transformateur d'isolement
3- Amplificateur sélectif
4-Oscilloscope
5- Electrode auxiliaire
6-Circuit de polarisation
7- Electrode de travail et contre-électrode
8- Electrode de référence

Figure 15

- l'amplitude du signal aux bornes de la cellule (7) est contrôlée par un oscilloscope (pas représenté sur le schéma). Nous avons vu au chapitre II que ce dispositif ne donnait une valeur convenable de la capacité différentielle que si l'amplitude du signal restait assez faible (20 mV).
- la détection est assurée par un amplificateur sélectif accordé sur la fréquence du générateur (3) et un petit oscilloscope (4) servant d'appareil de zéro.

- On obtient facilement, avec un tel montage, une sensibilité de l'ordre du millième. Nous n'avons pas cherché à pousser plus loin car la précision des mesures est de toutes façons nettement moins bonne. Elle dépend de l'étalonnage des boites utilisées, des connexions nécessaires entre les diverses parties du circuit. Nous estimons que l'incertitude relative atteint 1 %.

- Les mesures ont été réalisées à la fréquence 1000 Herz qui correspond à une valeur optimum de la sensibilité de ce type de pont.

b) Préparation des solutions et des électrodes.

- Nous avons utilisé uniquement des solutions de chlorure de Potassium 1,000 M, préparées in situ suivant la technique décrite au chapitre IV à partir de KCl Suprapur Merck et d'eau tridistillée. Le chlorure a été calciné et recristallisé dans l'eau tridistillée.

- Les électrodes sont préparées et montées selon la technique décrite.

Pour les mesures de capacité après divers traitements de surface, la nature de ces traitements est décrite en même temps que les résultats obtenus.

c) Mesures de Surface.

La détermination de la surface réelle de l'interface métal-électrolyte est un problème controversé. En effet, avec les électrodes solides, la probabilité de présence de nombreux types de défauts de surface est grande et fait qu'il est souvent osé d'assimiler surface réelle et surface géométrique apparente. Le procédé de préparation de la surface joue un grand rôle dans ce domaine.

Pour les électrodes que nous utilisons, la surface apparait parfaitement lisse au microscope. Nous admettons donc que la surface réelle coïncide avec une assez bonne approximation avec la surface apparente[23].

Pour déterminer l'aire de cette surface, nous avons adopté le procédé suivant :

Nous disposons d'une loupe binoculaire munie d'un appareil photographique et d'un micromètre. Lorsque les mesures de capacité sont terminées, nous laissons l'électrode dans son tube support en prenant bien soin de ne pas modifier la position de la sphère dans le joint en Téflon. L'ensemble est placé horizontalement dans un support qui permet un pivotement autour d'un axe horizontal. La loupe est mise au point sur le diamètre de la sphère métallique : plusieurs photographies sont prises en faisant chaque fois tourner le tube-support autour de son axe d'une fraction de tour. On obtient ainsi plusieurs profils de l'électrode. Une photographie du micromètre permet d'étalonner les distances sur les clichés.

En admettant que la sphéricité de l'électrode est parfaite on peut pour chaque cas calculer la surface de révolution correspondant au profil. On retient la moyenne des déterminations.

Nous ne tenons pas compte dans cette détermination de la

présence de facettes planes à la surface du métal : la surface réelle est donc légérement inférieure à la valeur adoptée. D'autres facteurs interviennent également pour augmenter l'incertitude sur la valeur déterminée :

- Défauts de sphéricité de la surface.
- Présence de défauts de surface (microcraquelures).

Nous nous contentons de ce résultat car nous ne cherchons pas à obtenir des valeurs absolues très précises, ce sont surtout les variations relatives qui retiennent notre attention dans ce travail.

B .- Résultats.

1°) Variation de la Capacité Différentielle en fonction du Potentiel imposé à l'Electrode.

Nous avons noté dans le chapitre II, l'existence d'un phénomène d'hystérésis lié à l'adsorption d'oxygène ou d'hydrogène à la surface des électrodes. La présence de ces corps peut être dûe à la technique de préparation de l'électrode ou à une réaction électrochimique lorsque l'électrode est en place dans la solution.

Nous pensons que notre technique de préparation rend impossible la première éventualité. Il suffit alors d'éviter de polariser l'électrode à des valeurs anodiques ou cathodiques élevées avant de commencer les mesures. Nous avons procédé de la manière suivante :

L'électrode est introduite et les connexions réalisées, le circuit de polarisation étant ouvert : elle prend alors un potentiel voisin de + 300 mV par rapport à l'électrode à calomel saturé (E.C.S.). On ferme alors le circuit de polarisation et l'on augmente la valeur du potentiel. Pour explorer le domaine des valeurs inférieures, il faut prendre une électrode vierge et

diminuer la valeur du potentiel.

Nous avons fait également quelques mesures en diminuant le potentiel après avoir atteint une valeur anodique assez élevée (+ 750 mV/E.C.S.).

Les résultats obtenus apparaissent dans la figure 16.

Tous nos points expérimentaux représentent des états d'équilibre obtenus au bout d'un temps plus ou moins long : dans les branches ascendantes de la courbe, l'équilibre s'établit beaucoup plus lentement.

- a) On trouve une zone assez large (- 100 à + 500 mV/E.C.S.) où la capacité différentielle varie peu en fonction du potentiel imposé. Ce fait est très important pour la suite de notre travail : c'est pour le vérifier que ces mesures ont été faites et nous n'avons pas spécialement insisté sur les phénomènes qui apparaissent de part et d'autre de cette zone.
- b) Pour des potentiels assez négatifs, la valeur mesurée augmente rapidement.
- c) Pour des potentiels assez positifs, on note une augmentation suivie de l'amorce d'un palier.
- d) L'effet d'hystérésis apparait nettement marqué et l'on ne retrouve pas en diminuant le potentiel, les valeurs obtenues pendant son augmentation.

Discussion.

Dans la zone (a), la faible variation de la capacité différentielle est normale en solution 1 M : la contribution de la couche diffuse est en effet très faible et la valeur mesurée représente essentiellement la capacité de la couche rigide. Il ne s'ajoute pas dans cette zone de pseudo-capacité dûe à un processus électrochimique. Le Platine se comporte comme un métal inerte.

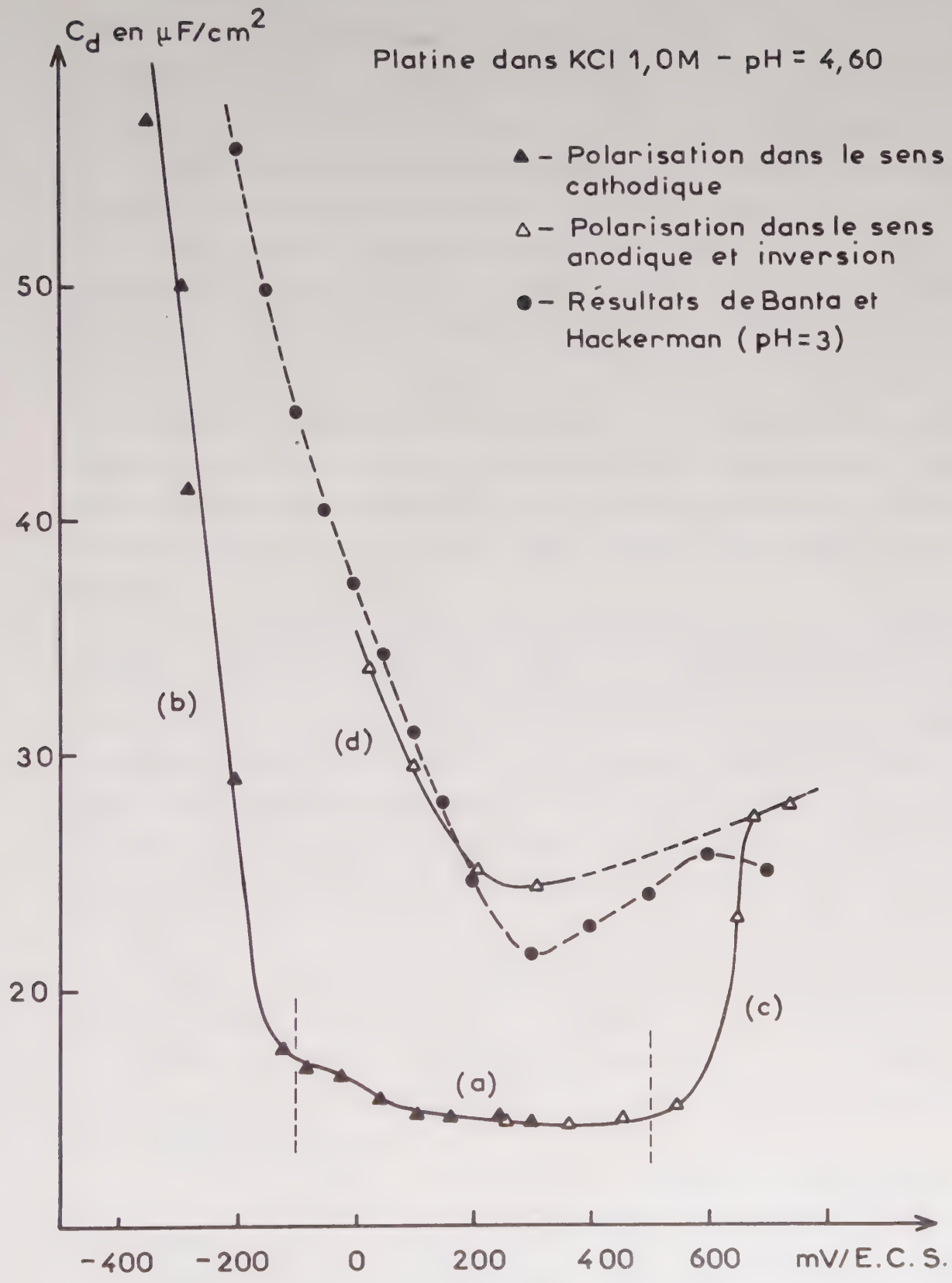

C_d en $\mu F/cm^2$
Platine dans KCl 1,0M - pH = 4,60
▲ - Polarisation dans le sens cathodique
△ - Polarisation dans le sens anodique et inversion
● - Résultats de Banta et Hackerman (pH=3)
50
40
30
20
(a)
(b)
(c)
(d)
-400
-200
0
200
400
600
mV/E.C.S.

Figure 16

Dans les zones (b) et (c), l'augmentation rapide est dûe, ainsi que nous l'avons vu au chapitre II[25], à l'apparition de réactions électrochimiques faisant intervenir respectivement l'hydrogène et l'oxygène (adsorption ou formation d'oxydes).

Enfin le phénomène d'hystérésis de la zone (d) est attribué à la difficulté de réduire la couche oxygénée.

Nous avons comparé nos résultats avec ceux de Banta et Hackerman[25], obtenus pour le même électrolyte à un pH légérement différent. Leurs points expérimentaux apparaissent également sur la figure 16. Ils paraissent se rapprocher très étroitement de la portion de courbe (d) et sont loin de la courbe représentant pour nous le comportement du Platine libre d'adsorption. Nous avons recherché les raisons de cette différence dans la technique expérimentale utilisée par ces auteurs. Deux points sont à noter :

- a) Si les électrodes étudiées sont du même type que les nôtres (sphères obtenues par fusion), elles sont nettoyées par immersion pendant 10 minutes dans une solution bouillante de bichromate de Potassium. Elles sont ensuite soigneusement lavées à l'eau purifiée et utilisées directement.
- b) Avant les mesures, l'électrode est polarisée cathodiquement puis anodiquement dans le but d'éliminer les impuretés en surface.

Après ces deux traitements, il existe certainement une couche oxygénée à la surface du Platine : c'est l'explication de la similitude entre la courbe de ces auteurs et la courbe des points que nous avons obtenu en diminuant le potentiel après une polarisation anodique.

Conclusion.

Nous tirons de ces mesures les conclusions suivantes :

- a) Il existe une zone de potentiel, dont les limites dépendent du pH des solutions, où la capacité différentielle d'une électrode de Platine dans une solution de KCl est caractéristique de l'équilibre ionique à l'interface métal-électrolyte. Dans ces conditions, l'électrode peut être considérée comme idéalement polarisable.
- b) Dans la zone ainsi définie et pour une solution KCl 1 M dont le pH est voisin de 4,6, la capacité varie très peu en fonction du potentiel imposé. Nous retiendrons pour la suite, dans la zone 0 - +450 mV/E.C.S., la valeur 15 microFarad/cm^2.

2°) Influence du traitement de l'électrode sur la capacité différentielle.

La disposition d'un montage permettant de mesurer les capacités différentielles de couche double nous a incité à l'utiliser pour obtenir des renseignements sur les modifications de l'état de surface du Platine résultant du traitement appliqué à l'électrode lors de sa préparation.

Nous avons choisi dans la littérature plusieurs procédés de nature chimique et thermique, parmi ceux qui sont les plus fréquemment utilisés par les auteurs dans le but d'obtenir des états de surface bien définis, conduisant à des résultats expérimentaux reproductibles : les électrodes ainsi préparées servent à différents types de déterminations, parmi lesquelles on peut relever :

- Mesures de tension d'équilibre (potentiométrie).
- Mesures de vitesse de réaction.

a') Procédure expérimentale.

La technique expérimentale utilisée pour ces mesures est en tous points identique à celle décrite au paragraphe précédent, sauf en ce qui concerne le traitement de l'électrode.

une fois le circuit de polarisation et le circuit du courant alternatif déconnectés.

Une indication sur le temps nécessaire pour obtenir une valeur stable de la capacité apparait également dans les résultats.

b) Résultats des Mesures.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau n°1. Les valeurs des capacités sont exprimées en microFarad par centimètre carré, chaque essai étant suivi d'une mesure de surface.

L'essai n°1, effectué dans des conditions strictement identiques à celles du paragraphe précédent, conduit à la même valeur (14,5$\mu F/cm^2$) que celle que l'on relève, au même potentiel sur la courbe de la figure 16.

L'action de l'acide chlorhydrique concentré à chaud (essai n° 2) ne produit pas de différence significative de capacité différentielle. Dans ces deux premiers cas, une valeur stable est obtenue rapidement. L'intensité du courant circulant dans le microampéremètre (figure 15) reste toujours très faible.

L'action de l'acide nitrique produit par contre une nette augmentation de la valeur mesurée, accompagnée d'une durée de mise en équilibre beaucoup plus grande. On peut relier cette augmentation au caractère oxydant de l'acide nitrique, plus marqué dans l'essai n° 4 que dans l'essai n° 3 et conduisant alors à une valeur plus élevée. La valeur 24,7 $\mu F/cm^2$, obtenue dans l'essai n° 4, ne présente pas de différence significative avec la valeur 25,4 $\mu F/cm^2$, relevée au même potentiel sur la branche (d) de la figure 16. Cette dernière valeur a été mesurée après une polarisation anodique de l'électrode. Cette coïncidence semble montrer que l'on a, dans les deux cas, des états de surface identiques, caractérisés par la présence d'une couche oxygénée à la surface du Platine. La mesure d'une tension d'électrode assez bien définie

Essai	Traitement	C_d	Tension	Mise en équilibre
n° 1	Recuit sous vide 1500°C	14,5 $\mu F/cm^2$	+ 300 mV/ECS	rapide
n° 2	5 min. HCl conc. chaud	15,3 $\mu F/cm^2$		rapide
n° 3	2 min. HNO_3 1/1 chaud	17,4 $\mu F/cm^2$		lente
n° 4	10 min.HNO_3 conc. chaud	24,7 $\mu F/cm^2$	+ 735 mV/ECS	lente
n° 5	30 min.$FeCl_2$ 10^{-2}M + HCl	24,0 $\mu F/cm^2$	+ 740 mV/ECS	lente
n° 6	comme n° 2	23,0 $\mu F/cm^2$	+ 810 mV/ECS	lente
n° 7	comme n° 1	20,1 $\mu F/cm^2$	avant : + 300 mV/ECS après : + 325 mV/ECS	rapide

Tableau n°_1

peut permettre de caractériser la nature de cette couche oxygénée. Latimer[38] fournit les données suivantes relatives aux équilibres entre le Platine et ses oxydes :

- $Pt + 2\ H_2O \rightleftharpoons Pt(OH)_2 + 2\ H^+ + 2\ e$ $\quad U_{oh} = + 0,98$ V
- $Pt(OH)_2 \rightleftharpoons PtO_2 + 2\ H^+ + 2\ e$ $\quad U_{oh} = + 1,1$ V

Les tensions d'électrode dépendent du pH suivant les relations :

- $Pt/Pt(OH)_2$ - $U_h = + 0,98 - 0,06\ pH$

- $Pt(OH)_2/PtO_2$ - $U_h = + 1,10 - 0,06\ pH$

Dans une solution de pH = 4,60, nous obtenons respectivement les valeurs : U_h = 0,71 V pour le premier équilibre et U_h = 0,83 V pour le deuxième. En utilisant comme électrode de référence, l'électrode à calomel saturée, les deux équilibres conduisent aux tensions : + 0,47 V/ECS et + 0,59 V/ECS. Ces deux valeurs sont inférieures à celles que nous observons dans les essais n°4, n°5 et n°6. Nous sommes en milieu KCl 1,0 M, et l'on sait que les ions Cl^- sont fortement adsorbés sur le Platine. On peut trouver là la cause de l'écart constaté ci-dessus : en effet, dans l'essai n°6, l'écart est plus important après un traitement par l'acide chlorhydrique concentré chaud, qui a pu augmenter la quantité d'ions Cl^- adsorbés. Finalement, cette mesure de tension, dont l'existence doit être attribuée à la présence d'oxydes, ne permets pas de tirer de conclusions quant à la nature de ces oxydes. Anson et Lingane concluent à la présence simultanée de PtO et PtO_2 dans un rapport molaire de 6 à 1, après oxydation par polarisation anodique ou à l'aide d'oxydants chimiques[9].

L'essai n°5 a été réalisé pour tester un traitement utilisé pour éliminer la couche d'oxyde, grâce à l'action réductrice des ions Fe^{2+}. Les résultats de mesure ne diffèrent pas significativement de ceux de l'essai n°4, et font douter de l'efficacité de ce procédé.

Par contre, l'essai n°7 montre que le traitment thermique sous vide élime de la surface de l'électrode la couche d'oxyde : en effet, on note une nette diminution de la capacité accompagnée d'une mise en équilibre rapide. La tension mesurée, avant et après

la mesure de capacité, est très inférieure aux valeurs des essais précédents. Cependant, on ne retrouve pas comme on pourrait s'y attendre, une valeur de capacité voisine de celle enregistrée lors de l'essai n°1. Les travaux de Clavilier[24] permettent d'attribuer cette différence à la rugosité de l'électrode qui augmente après traitement par un oxydant chimique. En effet, nos mesures de surface ne nous donnent que la surface géométrique apparente. Si la surface réelle est plus grande, la valeur obtenue en divisant la capacité mesurée par l'aire apparente est supérieure à la valeur réelle de capacité différentielle. Le rapport des résultats n°7 (électrode rugueuse) et n°1 (électrode lisse) représente le rapport des surfaces réelles que l'on appelle facteur de rugosité. Nous obtenons ici la valeur 1,39 pour ce facteur. Clavilier obtient pour sa part la valeur 1,20 pour une électrode monocristalline. L'écart peut résulter d'une différence d'état cristallin : en effet, l'étude par diffraction des rayons X de notre électrode révèle la présence de quelques gros cristaux, malgré la présence sur la sphère de facettes planes régulièrement disposées. Ce dernier caractère ne constitue donc pas un critère de monocristallinité. L'action de l'oxydant chimique doit être plus important aux joints inter-grains et conduire à une valeur supérieure du facteur de rugosité.

c') Conclusions.

L'utilisation de traitements chimiques modifient de manière sensible l'état de surface du Platine, si ces traitements sont oxydants : on voit alors apparaître une couche d'oxydes à la surface du métal dont il semble difficile de se débarasser.

Le traitement thermique à haute température sous vide est un moyen efficace d'élimination de cette couche d'oxydes.

L'action de l'acide nitrique concentré provoque également une attaque de la surface du Platine, augmentant ainsi sa rugosité.

Chapitre VI

RESULTATS EXPERIMENTAUX : COURBES TENSION-TEMPS

A.- Tensions d'équilibre des systèmes étudiés.

1°) Système Ferrocyanure-Ferricyanure.

La réaction d'échange d'électrons entre les deux espèces est la suivante :

$$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e$$

L'étape élémentaire du processus d'oxydo-réduction coïncide avec la réaction totale. D'après les données de Latimer[44], la tension d'aquilibre dépend de la concentration des ions Potassium présents dans la solution : pour des concentrations égales des deux espèces réagissantes, la tension d'équilibre observée est : $U_h = 0,48$ V.

Nous avons maintenu ces proportions dans nos expériences. Toutes les solutions contiennent la même quantité de KCl, et l'on peut considérer que la concentration des ions K^+ reste constante. La valeur moyenne obtenue pour la tension d'équilibre est : $(0,226 \pm 0,002)$ V/E.C.S. En adoptant pour l'électrode au calomel dans KCl saturé la valeur $U_h = 0,242$ V, la tension d'équilibre rapportée à l'électrode normale à hydrogène est :

$$U_h = (0,468 \pm 0,002) \text{ V}$$

Cette valeur n'est pas trop éloignée de celle de Latimer.

2°) Système Ferreux-Ferrique.

La réaction électrochimique est : $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$

Il s'agit également d'une réaction simple. La tension d'équilibre standard est : $U_{oh} = 0,771$ V[44].

Nous avons utilisé également des proportions équimoléculaires. Si l'on admet que les coefficients d'activité des

deux espèces sont égaux, la tension d'équilibre reste égale à U_{oh}. La valeur moyenne obtenue est : (0,435 $\pm$ 0,010) V/E.C.S., ce qui correspond à U_h = (0,777 $\pm$ 0,010) V. L'écart provient des solutions les plus concentrées (10^{-2} M), alors que l'on observe pratiquement la valeur théorique pour les plus diluées (10^{-3} et 2.10^{-3} M).

B.- Immersion d'une électrode recouverte d'un film d'électrolyte indifférent.

L'immersion d'une électrode propre et sèche fait intervenir plusieurs phénomènes (chapitre I). Le but de l'expérience décrite ici est d'éliminer l'un d'eux: la formation de la couche double. On se rapproche alors des conditions énoncées au chapitre II pour la solution de l'équation liant la tension d'électrode au temps et on peut espérer une vérification des relations théoriques.

1°) Principe de l'expérience.

On utilise un petit montage auxiliaire permettant de placer l'électrode dans une solution contenant uniquement l'électrolyte indifférent (figure 17).

L'électrode préparée selon la méthode décrite précédemment est montée dans le dispositif d'immersion (1), qui est mis en place sur la cellule auxiliaire de manière que l'électrode plonge dans la solution de chlorure de Potassium. On place également dans la solution une électrode de référence (au calomel dans KCl saturé)(2). Les deux électrodes sont reliées par un microampéremètre[8]. Un courant d'azote U barbote dans la solution par le tube (3). On provoque ainsi la constitution et la mise en équilibre de la couche double, qui est considérée comme réalisée lorsque le courant traversant le microampéremètre

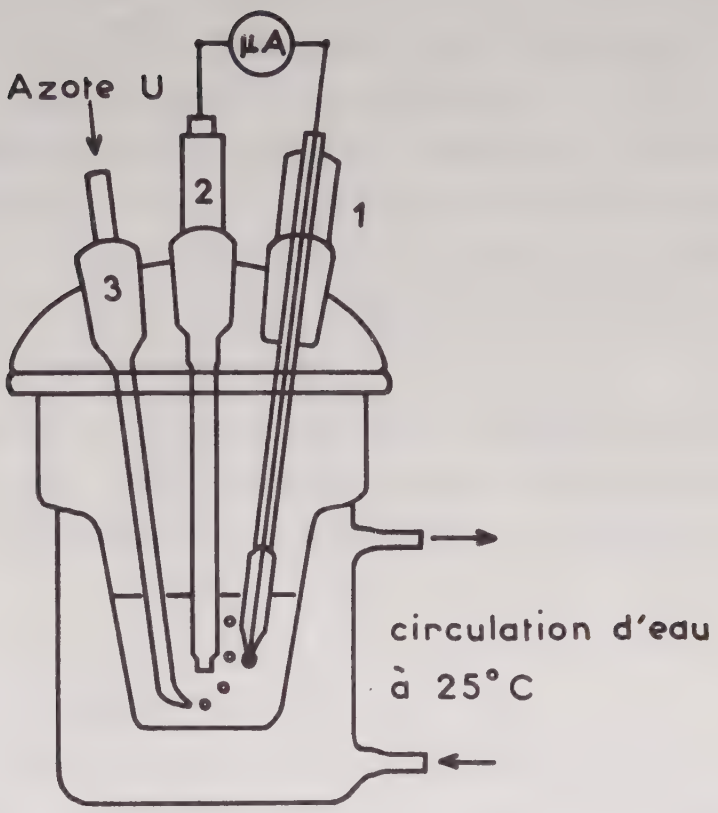


Figure 17

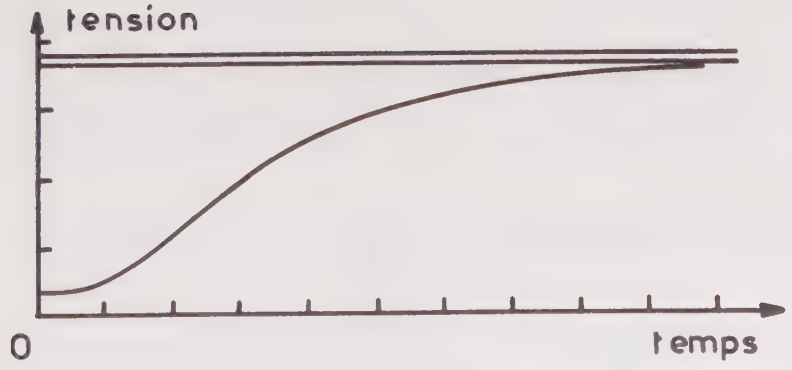


Figure 18

- Ferrocyanure-Ferricyanure 5.10^{-4} M-KCl 1,0 M
- en abscisses, une division représente 5ms
- en ordonnées, une division représente 50mV

est nul. L'électrode est alors reliée à l'oscilloscope, transférée immédiatement sur la cellule principale et immergée aussitôt dans la solution contenant le système oxydo-réducteur. On enregistre la courbe tension-temps correspondante.

La température de la solution auxiliaire est maintenus à 25°C par circulation d'eau. La solution de chlorure de potassium est préparée avec le même sel que la solution principale et de l'eau tridistillée. Le barbotage d'azote U évite la contamination par l'oxygène de l'air.

Le transfert de l'électrode doit s'effectuer très rapidement pour éviter toute modification du film d'électrolyte qui adhère à l'électrode lorsqu'on la retire de la solution auxiliaire.

2°) Etude de la courbe obtenue.

a) Description de la courbe expérimentale

Les courbes expérimentales ont l'aspect qui apparait sur la figure 18. On distingue trois parties dans la courbe expérimentale :

- Après le contact entre l'électrode et la solution, la tension reste contante pendant un certain temps, de durée variable d'un essai à l'autre.

- La tension augmente ensuite rapidement suivant une variation presque linéaire : la courbe présente un point d'inflexion.

- La tension approche asymptotiquement sa valeur d'équilibre.

La présence de deux traces horizontales parallèles montre que la tension dépasse la valeur d'équilibre avant de la rejoindre : la trace la plus haute est obtenue en déclenchant un nouveau balayage aussitôt après l'enregistrement de la courbe

étudiée. La trace la plus basse est enregistrée au bout d'un temps suffisamment long pour obtenir la marque de la tension d'équilibre U_h. Nous reviendrons plus loin sur ce phénomène.

b) Interprétation.

Lorsqu'on sépare l'électrode de la solution de KCl 1,0 M, un film d'électrolyte reste attaché à la surface du métal : ce problème a été étudié par Levich[45] qui a montré que si l'extraction est faite à vitesse constance, le film entrainé a une épaisseur uniforme sur toute la surface du solide. Le calcul effectué pour l'eau pure donne la relation suivante, entre la vitesse de séparation et l'épaisseur du film :

$$h = 8.10^{-3}\ v^{2/3}$$

En prenant pour v la valeur 1 mm/s, l'épaisseur du film entraîné est : $h = 8.10^{-3}$ mm. Ce calcul indicatif montre que l'épaisseur du film est très grande devant l'épaisseur de la couche double, dont les propriétés ne doivent pas être perturbées.

Après immersion de l'électrode dans la solution, il faut que les ions du système oxydo-réducteur atteignent la surface de l'électrode pour que la tension évolue : celle-ci reste constante pendant un temps qui dépend de l'épaisseur du film entrainé : comme nous avons opéré manuellement, cette épaisseur varie d'un essai à l'autre et nous retrouvons cette variation dans la longueur du palier.

Lorsque les ions atteignent l'interface métal-électrolyte le phénomène électrochimique entre en jeu et nous pouvons essayer de déterminer la relation entre la tension d'électrode et le temps. Nous admettons les hypothèses suivantes :

- La couche double est parfaitement déterminée par les propriétés de l'électrolyte indifférent : la différence de potentiel ξ est constante.

solution simple est l'équation (43) :

$$\ln \text{th} \left|\frac{F\eta}{4RT}\right| = \ln \text{th} \left|\frac{F\eta_o}{4RT}\right| - \frac{F}{RT}\frac{i_o}{C_d} t$$

Nous allons essayer de voir si cette équation permet de rendre compte de la forme des courbes expérimentales : nous avons porté sur la figure 19, l'expression ln th $|F\eta/4RT|$ en fonction de t. Les valeurs de la surtension sont déterminées graphiquement sur la courbe expérimentale entre la courbe $U'_h = f(t)$ et la droite représentative de la valeur d'équilibre U_h. Comme nous avons obtenu sur la figure 18 deux traces horizontales distinctes, nous avons représenté les deux courbes qui correspondent au choix de chacune de ces traces comme origine des surtensions. Les points (1) correspondent aux valeurs mesurées par rapport à la trace supérieure de la figure 18 et les points (2) aux valeurs mesurées par rapport à la trace inférieure, qui correspond à la valeur correcte de la tension d'équilibre.

On constate que les premiers points ne vérifient pas la relation (43) alors que les points relatifs aux valeurs réelles de la surtension sont bien alignés à partir d'un certain temps.

La signification de la pente de la droite obtenue apparait dans l'équation (43). Cette pente doit être proportionnelle à la densité de courant d'échange i_o qui varie avec la concentration d'une manière que nous connaissons (équation 20). Nous avons là un autre moyen de vérifier que l'équation (43) rend bien compte du phénomène expérimental.

3°) Variation en fonction de la concentration.

Nous avons fait l'expérience pour deux valeurs différentes de la concentration des espèces réagissantes. Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau 2. Les valeurs de la pente

b sont exprimées en s^{-1}. Pour chaque concentration, nous calculons la valeur moyenne des résultats obtenus sur plusieurs essais.

L'équation (20) prend une forme plus simple, en tenant compte des conditions particulières réunies ($\alpha = 0,5$, $n = 1$). Nous avons alors : $i_o = F K_o c$ où c représente la concentration commune des deux espèces au sein de la solution.

Système $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ dans KCl 1,0 M

n° essai	concentration	b	Observations
24-1	5.10^{-4} M	59,3 s^{-1}	linéaire après 30 ms
24-2	"	55,6 s^{-1}	linéaire après 30 ms
24-6	"	60,0 s^{-1}	linéaire après 25 ms
25-1	"	73,8 s^{-1}	linéaire après 20 ms
20-7	10.10^{-4} M	112 s^{-1}	linéaire après 12 ms
21-4	"	125 s^{-1}	linéaire après 10 ms
21-5	"	141 s^{-1}	linéaire après 10 ms

Tableau 2

Nous avons donc trouver une relation de proportionnalité entre la pente b et la concentration c.

Les valeurs moyennes de b sont respectivement :

- Pour $c = 5.10^{-4}$ M, $b = 62\ s^{-1}$ (à 20 % près)
- Pour $c = 10.10^{-4}$ M, $b = 126\ s^{-1}$ (à 15 % près).

On trouve effectivement que la pente est multipliée par deux lorsqu'on double la concentration. Toutefois la précision obtenue n'est pas très bonne : la détermination graphique des petites surtensions est imprécise, les segments qui les représentent étant petits.

On peut alors déduire de ces expériences une valeur expérimentale de la densité de courant d'échange en adoptant une valeur pour la capacité différentielle C_d. Nous prendrons $C_d = 15$ microFarad/cm^2 (chapitre V).

D'après l'équation (43), b représente le terme $\frac{F}{RT}\frac{i_o}{C_d}$ et l'expression de i_o est la suivante :

$$i_o = b\, C_d \frac{RT}{F}$$

En remplaçant les constantes par leurs valeurs numériques :

$R = 1{,}987$ cal/(Mole.°K)

$T = 298$ °K

$F = 23060$ cal/(V.Mole) puisque n = 1

Nous avons :

$$\frac{RT}{F} = 0{,}0257 \text{ V}$$

et

$$\underline{i_o = 0{,}385.10^{-6}\ b \text{ A/cm}^2} \quad \text{avec b exprimé en } s^{-1}$$

Nous obtenons les valeurs suivantes :

- Pour $c = 5.10^{-4}$ M, $i_o = 23{,}9.10^{-6}$ A/cm^2
- Pour $c = 10.10^{-4}$ M, $i_o = 48{,}5.10^{-6}$ A/cm^2

Nous pouvons maintenant calculer la constante de vitesse apparente K_o par la relation : $K_o = i_o/F\,c$

Avec F = 96500 C/Mole (n = 1) et en exprimant les concentrations en Mole/cm^3, nous avons :

$$\underline{K_o = 0{,}0104 \frac{i_o}{c} \text{ cm/s}} \qquad \text{avec } i_o \text{ en A/cm}^2, \; c \text{ en Mole/litre}$$

Nous obtenons :

- Pour $c = 5.10^{-4}$ M, $K_o = 49,6.10^{-5}$ cm/s
- Pour $c = 10.10^{-4}$ M, $K_o = 50,2.10^{-5}$ cm/s.

Nous pouvons adopter comme valeur moyenne :

$$\underline{K_o = 5,0.10^{-4} \text{ cm/s}}$$

4°) Discussion.

Nous remarquons sur la figure 18 que la différence de potentiel entre le palier initial de la courbe tension-temps et la trace représentative de la tension d'équilibre est : 160 mV. Nous avons mesuré la différence de potentiel entre l'électrode de platine et l'électrode de référence dans le montage de la figure 17 en remplaçant le microampéremètre par un millivoltmètre, après la mise en équilibre : nous avons trouvé : 70 mV. En additionnant ces valeurs à la tension de l'électrode de référence, nous trouvons : $U_h = 0,242 + 0,160 + 0,070 = 0,472$ V. Cette valeur correspond bien à celle que nous avons attribué à la tension d'équilibre du système étudié (§ A-1).

La comparaison de notre constante de vitesse avec les valeurs recensées par Tanaka et Tamamuschi[47] révèle un écart considérable : en effet, les valeurs citées par ces auteurs dans des conditions voisines (même électrode et même électrolyte indifférent) sont de 100 à 200 fois plus grandes suivant les méthodes de mesure utilisées. Il faut donc chercher l'origine d'une telle différence.

- On peut supposer que la condition selon laquelle la concentration au niveau de l'électrode est égale à la concentration au sein de la solution n'est pas remplie dans le domaine exploré. L'équation (43) peut cependant s'appliquer si c^* peut être considéré comme constant dans ce domaine. Il faut donc préciser le processus de diffusion des ions actifs au travers du film d'électrolyte indifférent. Nous obtiendrons une indication chif-

frée en supposant que cette diffusion dépend uniquement du gradient de concentration. Considérons le schéma de la figure 20. Il précise les conditions aux limites pour la solution de la deuxième équation de Fick : cette solution est la suivante[48] :

$$c(x,t) = c_o \text{ erfc } (x/ 2\sqrt{Dt})$$

D est le coefficient de diffusion : nous supposons toujours qu'il est le même pour les deux ions Ferrocyanure et Ferricyanure et nous adoptons la valeur déterminée dans KCl 1,0 M par Wijnen et Smit[46] :

$$D = 6.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Nous calculons les valeurs de c(x,t) au niveau du métal pour une épaisseur du film x : 10^{-3} cm. C'est l'ordre de grandeur qui correspond à une vitesse d'extraction de 1 mm/s dans l'équation de Lévich. La figure 21 montre l'évolution du rapport $c(x,t)/c_o$ en fonction du temps.

On ne peut considérer la concentration au niveau de l'électrode comme constante dans la zone qui nous intéresse (20 à 50 ms). Il faudrait que l'épaisseur du film soit considérablement plus grande pour que l'on se trouve dans la partie initiale de la courbe : ceci est très improbable. Par ailleurs le processus de diffusion est considérablement accéléré par deux facteurs :

- L'attraction des ions chargés négativement par l'électrode qui porte une charge positive.
- Les mouvements au sein du liquide provoqués par l'immersion de l'électrode.

La grande influence du premier facteur est confirmée par le fait, apparent dans le tableau 2, que l'on atteint plus vite le domaine de linéarité lorsqu'on augmente la concentration : le métal devient plus vite plus positif puisque l'échange d'électrons est plus grand et il attire plus les ions négatifs.

Nous considérons que l'hypothèse faite reste valable et

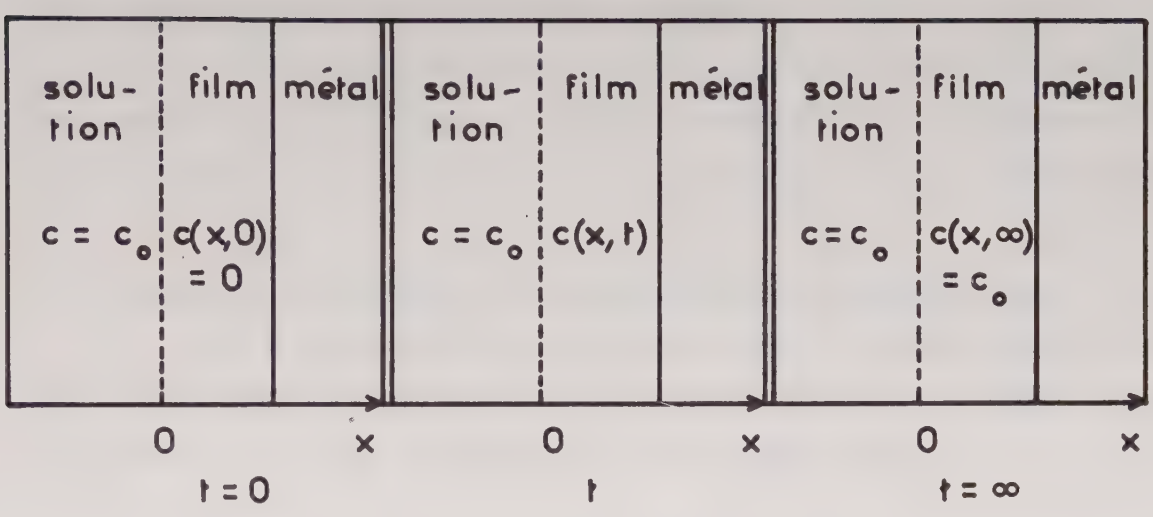


Figure 20

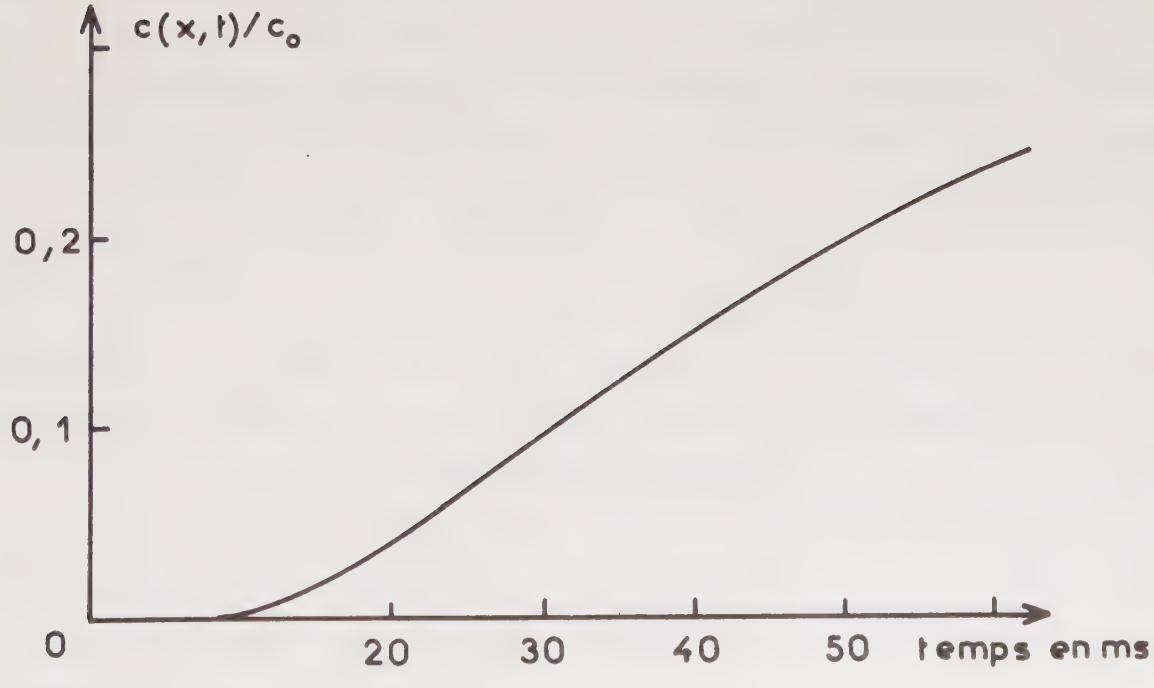


Figure 21

qu'il faut chercheur ailleurs la cause de l'écart sur la valeur de la constante de vitesse.

C.- Immersion d'une électrode vierge.

Nous abordons maintenant le cas plus complexe de l'immersion d'une électrode propre et sèche, qui représente la partie la plus importante de ce travail sur le plan expérimental.

1°) Forme et interprétation des courbes tension-temps.

Le principe de l'observation des courbes tension-temps et les conditions expérimentales sont décrits en détail au chapitre IV. Nous étudions ici les résultats.

a) Forme des courbes tension-temps.

La forme générale des courbes obtenues apparait dans les figures 22 et 23 qui reproduisent à l'échelle les enregistrements photographiques.

- On observe sur la figure 22 que la variation de la tension d'électrode consécutive à l'immersion représente 435 mV. Cette valeur correspond bien à la tension d'équilibre du système Fe^{2+}-Fe^{3+} mesurée par rapport à l'électrode de référence utilisée (E.C.S.).

- Dans un premier temps, l'augmentation de tension est rapide (figure 22). Elle fait place très rapidement à une évolution beaucoup plus lente. Cette évolution est précisée sur la figure 23, avec une vitesse de balayage pluspetite et en augmentant la sensibilité verticale. On voit alors que l'on tend asymptotiquement vers la valeur d'équilibre. On obtient des formes intermédiairesen agissant sur la base de temps de l'oscilloscope.

Si toutes les courbes obtenues ont la même forme générale,

Système Fe^{2+}/Fe^{3+} – 2.10^{-3} M dans KCl 1,0 M

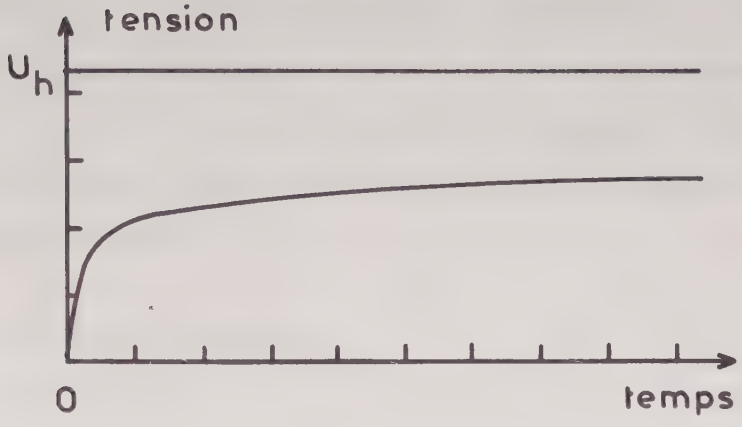


Figure 22

- en abscisses, une division représente 0,05 ms
- en ordonnées, une division représente 100 mV

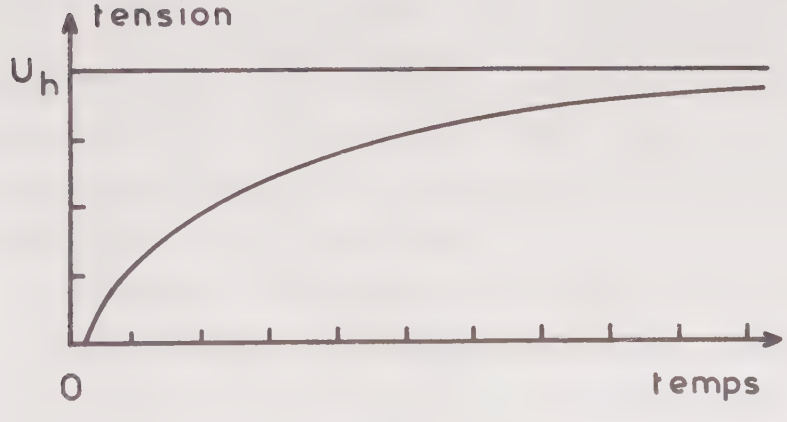


Figure 23

- en abscisses, une division représente 1 ms
- en ordonnées, une division représente 50 mV

une comparaison directe de ces courbes ne conduit à aucun résultat intéressant : en effet, l'amplitude du premier stade d'augmentation rapide varie très nettement d'un essai à l'autre et fait que des courbes obtenues dans des conditions identiques ne sont pas superposables. Pour cette même raison, nous n'avons pu tirer aucune conclusion d'essais effectués en faisant varier des paramètres physiques comme la dimension des électrodes et la vitesse d'immersion. Il faut donc s'appuyer sur une approche théorique du problème pour tenter une interprétation des résultats expérimentaux.

b) Interprétation.

Le problème physico-chimique du recouvrement de l'électrode par la solution lors du contact apparait très complexe et nous n'avons trouvé aucun élément permettant de le résoudre. L'observation visuelle montre que ce recouvrement est très rapide. En l'absence de données précises, nous en sommes réduits aux hypothèses : la plus simple consiste à supposer que le recouvrement est suffisamment rapide par rapport aux autres phénomènes. De toute façon, il doit être identique dans toutes les expériences et peu influencé par les paramètres physiques comme la dimension des électrodes qui varie peu et la vitesse d'immersion qui est petite (vis micrométrique). Nous y reviendrons lors de la discussion des résultats.

La formation de la couche double est un phénomène sur lequel on possède peu d'indications : nous avons vu au chapitre II que la structure de l'interface Platine-Chlorure de Potassium fait intervenir deux régions :

- La couche diffuse dans laquelle s'établit un équilibre ionique. En milieu 1,0 M, la contribution de cette partie au point de vue capacité différentielle est faible.

- La couche compacte où l'adsorption spécifique des ions Cl^- se produit lorsque la charge portée sur l'électrode est positive. C'est le cas dans nos expériences et on peut penser que la capacité de couche double varie en fonction de la quantité d'ions Cl^- adsorbés. On sait que lors des mesures de capacité différentielle il faut un certain temps pour obtenir une valeur stable. On peut attribuer cette mise en équilibre lente à la formation de la couche compacte et par conséquent à l'adsorption spécifique.

En ce qui concerne la formation de la couche diffuse, Grahame[16] fournit une évaluation du temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre ionique d'après des mesures réalisées sur une électrode de Mercure en milieu NaCl 1,0 M[50], dans des conditions où il n'y a pas d'adsorption spécifique. Il conclut que la durée requise pour atteindre un équilibre ionique complet est de l'ordre de la microseconde. Cette indication est très intéressante car elle nous permet de supposer qu'il n'y a pas de variation de la structure de la couche diffuse influant sur la cinétique de la réaction (chapitre II, § B).

Nous pouvons caractériser l'adsorption progressive des ions Cl^- par un taux de recouvrement $\Gamma(t)$ qui augmente en fonction du temps vers une valeur limite Γ_{max}. Ce recouvrement provoque une diminution de l'intensité du courant à travers l'interface dont la surface disponible devient moins grande. La surface disponible en fonction du temps est :

$$S(t) = S\left(1 - \Gamma(t)\right) \qquad S : \text{surface totale}$$

L'intensité du courant en fonction du temps est :

$$I(t) = i\, S\left(1 - \Gamma(t)\right)$$

où i est la densité de courant par unité de surface libre. Nous supposerons que cette quantité i reste constante : ceci est réalisé si la concentration des espèces au niveau de l'électrode ne var

pas. On suppose donc en particulier que la différence de potentiel ξ ne varie pas. En conservant la valeur du coefficient de transfert $\alpha = 0,5$ (condition valable également pour le système Fe^{2+}-Fe^{3+} (49)), l'expression de i est la suivante :

$$i = 2\ F\ K_o\ c\ sh\ \frac{F}{2RT}\eta$$

Nous supposerons que la capacité de couche double est aussi une fonction $C_d(t)$ qui tend en fonction du temps vers une limite $C_{d,max}$. Il doit exister une relation entre $C_d(t)$ et $\Gamma(t)$. La capacité de l'électrode est alors :

$$C(t) = C_d(t)\ S$$

Le courant à travers l'interface a pour effet de faire varier la charge de la capacité et nous écrirons :

$$I(t) = -\ C(t)\ \frac{d\eta}{dt}^{(x)}$$

qui nous conduit à l'équation différentielle :

$$-\ C_d(t)\ S\ \frac{d\eta}{dt} = S\left(1 - \Gamma(t)\right) 2FK_o c\ sh\ \frac{F}{2RT}\eta \qquad (54)$$

S disparait de cette équation à variables séparées dont l'intégration conduit à l'expression :

(x) Note : La densité de charge q sur l'électrode est une fonction de la capacité de couche double et du potentiel électrique du métal, qui diffère de la surtension par une constante : si on considère $q = q\ (C,\eta)$, la variation de la densité de charge est :

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{\delta q}{\delta C}\right)_\eta \frac{dC}{dt} + \left(\frac{\delta q}{\delta \eta}\right)_C \frac{d\eta}{dt}$$

Si on admet que la quantité d'ions adsorbés ne dépend que du potentiel électrique du métal, la capacité ne varie pas à potentiel constant et le terme $(\delta q/\delta C)$ est nul. Il reste simplement :

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{\delta q}{\delta \eta}\right)_C \frac{d\eta}{dt} \text{ où } \frac{\delta q}{\delta \eta} = -\ C_d \text{ par définition.}$$

$$\ln \text{ th} \left| \frac{F\eta}{4RT} \right| = - \frac{F^2 K_o c}{RT} \int \frac{1 - \Gamma(t)}{C_d(t)} \, dt \qquad (55)$$

Comme on obtient expérimentalement la variation de la surtension en fonction du temps, l'équation (54) permet d'obtenir la fonction $C_d(t)/1-\Gamma(t)$:

$$\frac{C_d(t)}{1-\Gamma(t)} = - \frac{F^2 K_o}{RT} \frac{c}{\frac{d}{dt} \ln \text{ th} \left| \frac{F\eta}{4RT} \right|} \qquad (56)$$

Il suffit de tracer la courbe représentative de la fonction $\ln \text{ th } |F\eta/4RT|$ en fonction du temps et de déterminer en tout point la pente b(t) de la tangente à cette courbe. En calculant pour chaque point le rapport c/b(t) on obtient une quantité proportionnelle à $C_d(t)/1-\Gamma(t)$.

La constante de vitesse K_o qui apparait ici n'est pas la valeur que l'on peut déterminer expérimentalement dans des conditions où le recouvrement de l'électrode peut être considéré comme constant. La valeur expérimentale K_o^{exp} est liée à K_o par la relation : $K_o^{exp} = K_o(1-\Gamma_{max})$. Il est plus logique de faire apparaitre cette valeur dans la relation 56 :

$$\frac{C_d(t)}{1-\Gamma(t)} = - \frac{F^2 K_o^{exp}}{RT(1-\Gamma_{max})} \frac{c}{b(t)} \qquad (57)$$

Les figures 24 et 25 montrent la forme des courbes $\ln \text{ th} \left| \frac{F\eta}{4RT} \right| = f(t)$ obtenues à partir des valeurs relevées sur les courbes tension-temps des figures 22 et 23. Les points représentatifs s'alignent pour un certain intervalle de temps : dans cet intervalle, la quantité $C_d(t)/1-\Gamma(t)$ peut être considérée comme constante et le coefficient angulaire du segment linéaire coïncide avec la pente de la tangente à la courbe. On peut en première approximation affecter la valeur de ce coefficient angulaire à b(t) pour la date t correspondant au milieu de

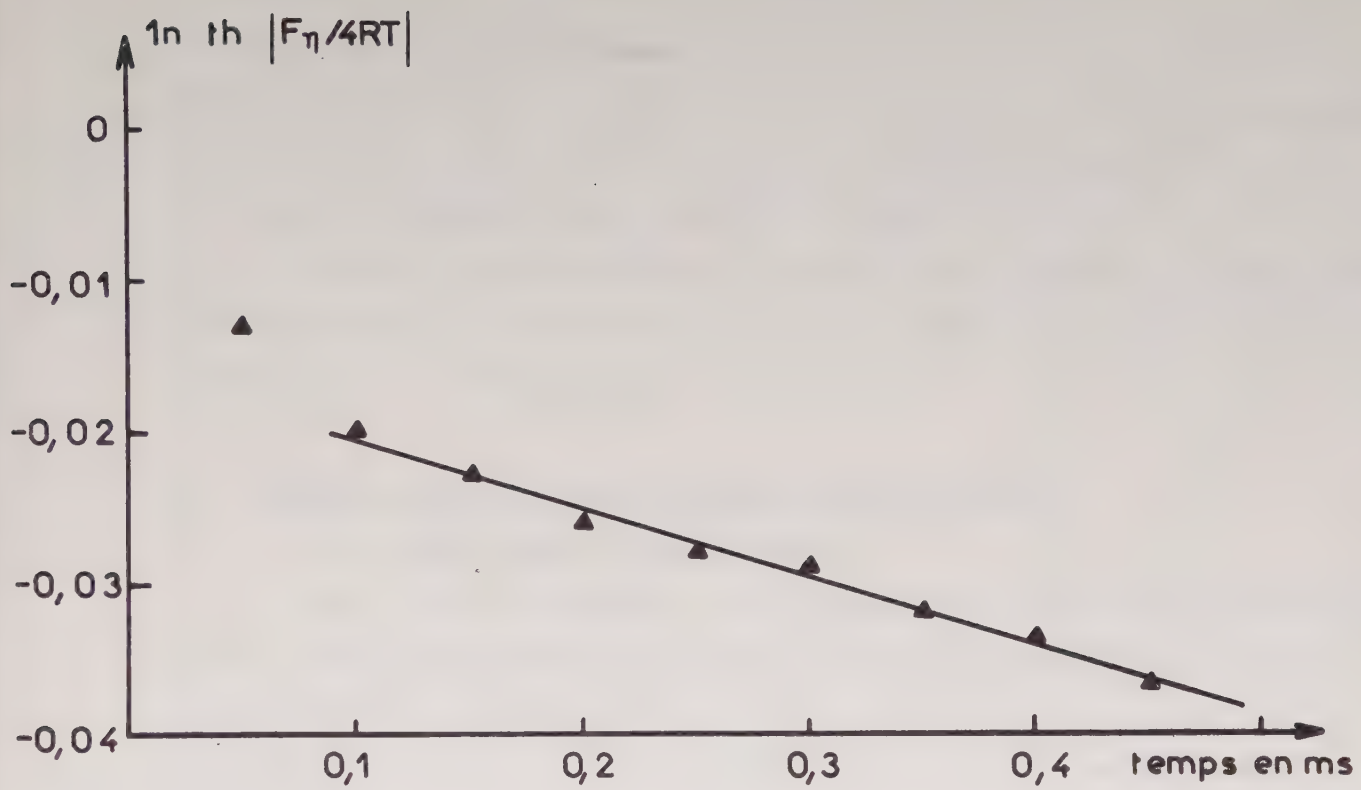


Figure 24

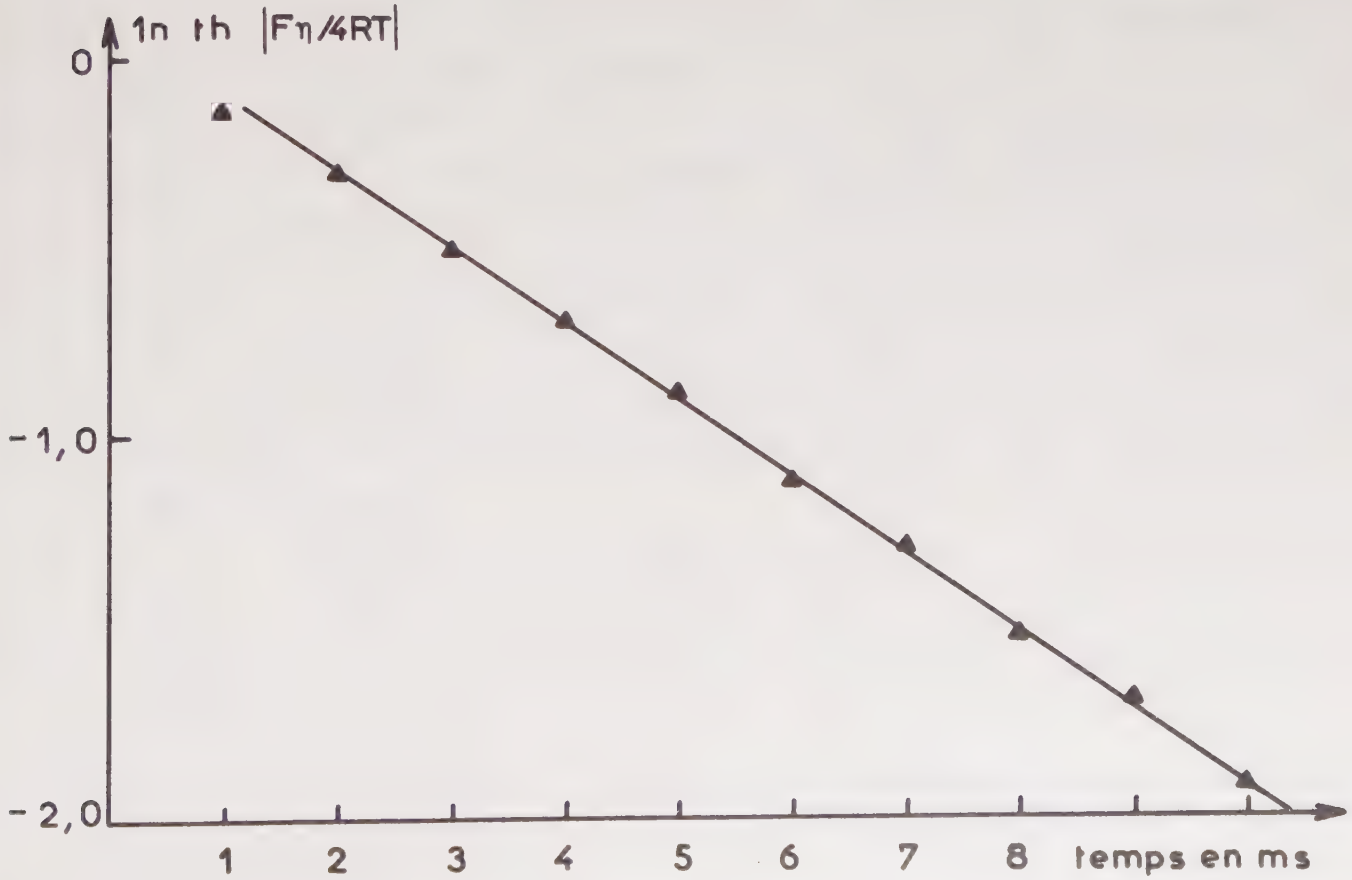


Figure 25

l'intervalle de linéarité. En enregistrant une série de courbes tension-temps pour différentes vitesses de balayage, on peut ainsi obtenir une série de points représentatifs de la quantité b(t). La figure 24 donne ainsi b(t) : $-44\ s^{-1}$ pour t = 0,3 ms et la figure 25 donne b(t) : $-225\ s^{-1}$ pour t = 6 ms.

Nous allons examiner les résultats obtenus en appliquant cette méthode d'interprétation aux systèmes Ferricyanure-Ferro cyanure et Ion Ferreux-Ion Ferrique.

2°) Système Platine-Ferrocyanure-Ferricyanure.

a) Forme de la courbe-c/b(t)

Nous avons étudié le système pour différentes concentrations. Avant de voir l'influence de la concentration, nous allons étudier la forme de la courbe -c/b(t) pour une valeur constante $c = 40.10^{-4}$M. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

Dans le tableau 3, la quantité c/b(t) est exprimée en $Mole.s/cm^3$, c étant en $Mole/cm^3$ et b(t) en s^{-1}.

La figure 26 montre la répartition des points -c/b(t) en fonction du temps : on constate une certaine dispersion, en particulier dans le début de la courbe, mais le résultat semble significatif malgré le manque de reproductibilité des courbes tensio-temps : en effet, on ne caractérise plus le phénomène par une valeur absolue mais par une vitesse de variation de la grandeur mesurée en fonction du temps. On distingue deux parties dans la courbe :

- Une partie décroissante jusqu'à un minimum pour t =0,15 m
- Une partie croissante à partir de ce minimum dont la courbure semble indiquer que la fonction doit tendre vers une valeur limite.

En recherchant une fonction mathématique permettant de

essai n°	temps en ms	b(t) en s^{-1}	10^{-9}.c/b(t)
15-4a	0,025	-4300	-0,93
15-4a	0,050	-6600	-0,61
15-4a	0,13	-11500	-0,35
15-4b	0,15	-4600	-0,87
15-5b	0,15	-3650	-1,10
15-7a	0,2	-4100	-0,98
15-4a	0,3	-5250	-0,76
15-5b	0,4	-2500	-1,60
15-5b	0,6	-1400	-2,86
15-4b	0,6	-1720	-2,33
15-6	0,9	-1265	-3,16
16-1	1,0	-1055	-3,79
15-6	1,75	-800	-5,00
16-1	1,80	-720	-5,56

Tableau 3

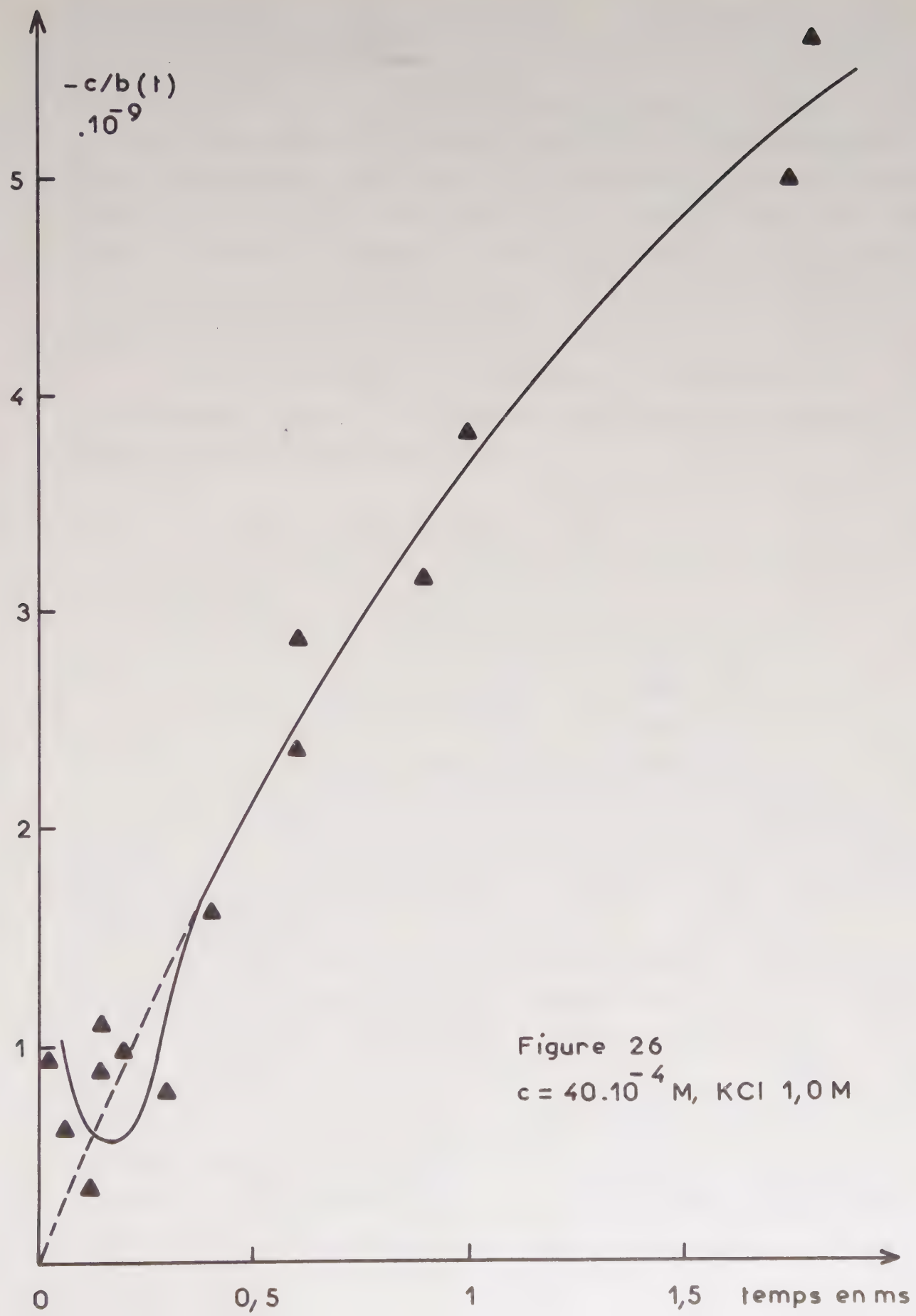


Figure 26
$c = 40.10^{-4}$ M, KCl 1,0 M

rendre compte de la partie croissante, on est amené à essayer une expression de la forme : A (1 - exp - Bt). Cette fonction tend vers une valeur limite A lorsque t tend vers l'infini. En prenant les coordonnées de deux points de la courbe expérimentale, on détermine les valeurs des paramètres A et B. On trouve ainsi : $A = -7,90.10^{-9}$ Mole.s/cm^3 et $B = 630\ s^{-1}$. Avec ces valeurs, la fonction essayéese place très bien par rapport aux points expérimentaux à partir de t = 0,4 ms. Elle ne rend évidemment pas compte de l'existence du minimum.

Nous allons maintenant examiner l'influence de la concentration et voir si l'hypothèse faite sur la forme des courbes -c/b(t) reste valable.

b) Influence de la concentration.

Les résultats relatifs aux différentes concentrations sont rassemblées de la manière suivante :

- $c = 30.10^{-4}$ M - Tableau 4 et figure 27
- $c = 20.10^{-4}$ M - Tableau 5 et figure 28
- $c = 10.10^{-4}$ M - Tableau 6 et figure 29
- $c = 5.10^{-4}$ M - Tableau 7 et figure 30

L'existence d'un minimum dans la premiere partie de la courbe-c/b(t) apparait d'une manière plus nette dans la figure 27. Toutefois, les figures suivantes ne permettent pas de préciser davantage ce phénomène.

La répartition des points représentatifs de la quantité -c/b(t) varie en fonction de la concentration en ce qui concerne la partie croissante de la courbe, qui se déplace vers la droite par rapport à la courbe de la figure 26. On peut penser que dans l'expression A (1 - exp - Bt), un des coefficients varie d'une manière simple avec la concentration. On arrive à un résultat intéressant en supposant que B est proportionnel à la concen-

Essai n°	temps en ms	b(t) en s^{-1}	10^{-9}.c/b(t)
17-1a	0,04	-2040	-1,47
17-1a	0,10	-3460	-0,87
17-1a	0,15	-5400	-0,56
17-4a	0,17	-6700	-0,45
17-7a	0,2	-8300	-0,36
17-7a	0,3	-4850	-0,62
17-4a	0,4	-2900	-1,03
16-8a	0,6	-1660	-1,81
17-5	0,6	-1360	-2,21
16-8b	1,0	-980	-3,06
17-8b	1,1	-1200	-2,50

Tableau 4 - c = 30.10^{-4}M

Essai n°	temps en ms	b(t) en s^{-1}	10^{-9}.c/b(t)
14-4	0,15	-6250	-0,32
14-4	0,35	-2150	-0,93
14-5	0,35	-2290	-0,87
14-6	1,0	-975	-2,05
14-7	1,2	-1080	-1,85

Tableau 5 - c = 20.10^{-4}M

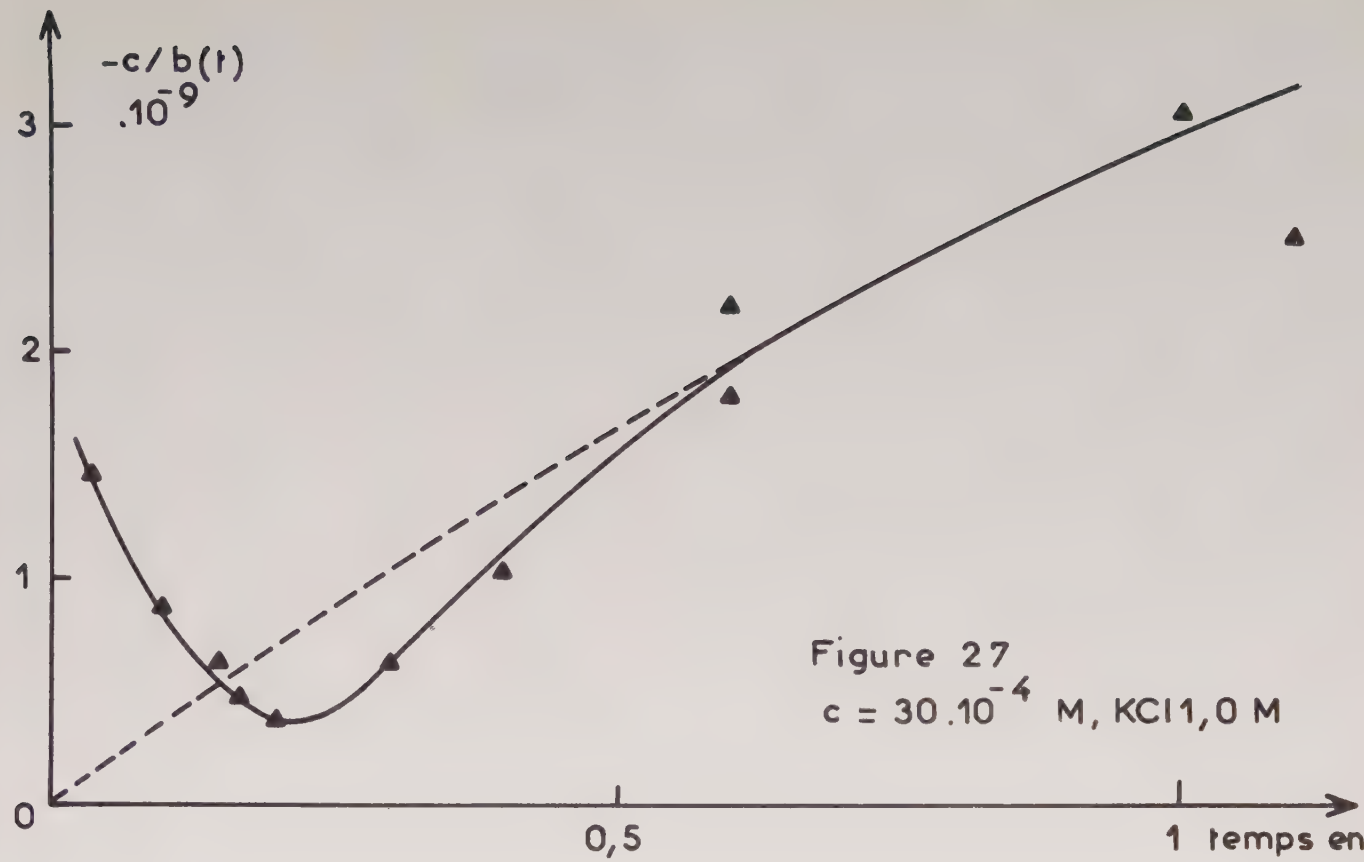


Figure 27
$c = 30.10^{-4}$ M, KCl 1,0 M

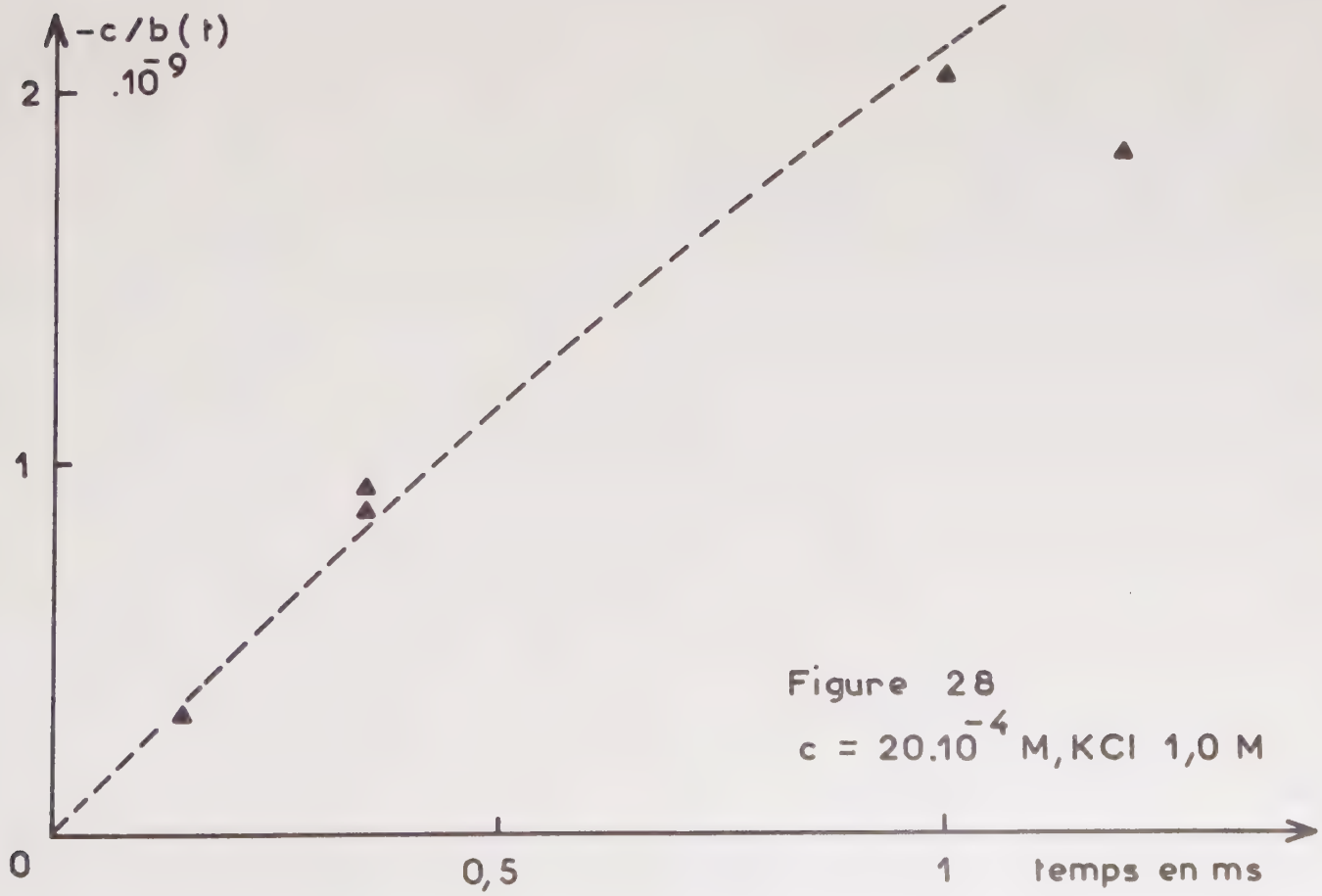


Figure 28
$c = 20.10^{-4}$ M, KCl 1,0 M

essai n°	temps en ms	b(t) en s^{-1}	10^{-9}.c/b(t)
19-1	0,3	-1325	-0,75
27-3	0,4	-1190	-0,84
27-7	0,9	-1400	-0,72
27-8	1,0	-1115	-0,90
27-3	1,1	-750	-1,33
27-3	1,7	-615	-1,63
27-8	2,0	-680	-1,47
19-7	2,75	-300	-3,34
27-8	3,0	-340	-2,94
19-6	3,5	-320	-3,13
19-8	3,75	-320	-3,13
19-7	5,0	-230	-4,35

Tableau 6 - c = 10.10^{-4} M

Essai n°	temps en ms	b(t) en s^{-1}	10^{-9}.c/b(t)
25-4	2,0	-430	-1,16
25-7	2,5	-225	-2,22
23-4	4,0	-250	-2,0
25-2	5,0	-305	-1,64
25-4	5,0	-315	-1,60
23-3	6,0	-245	-2,04
25-7	8,0	-155	-3,23
23-4	9,0	-130	-3,65
23-3	10,5	-120	-4,20

Tableau 7 - c = 5.10^{-4} M

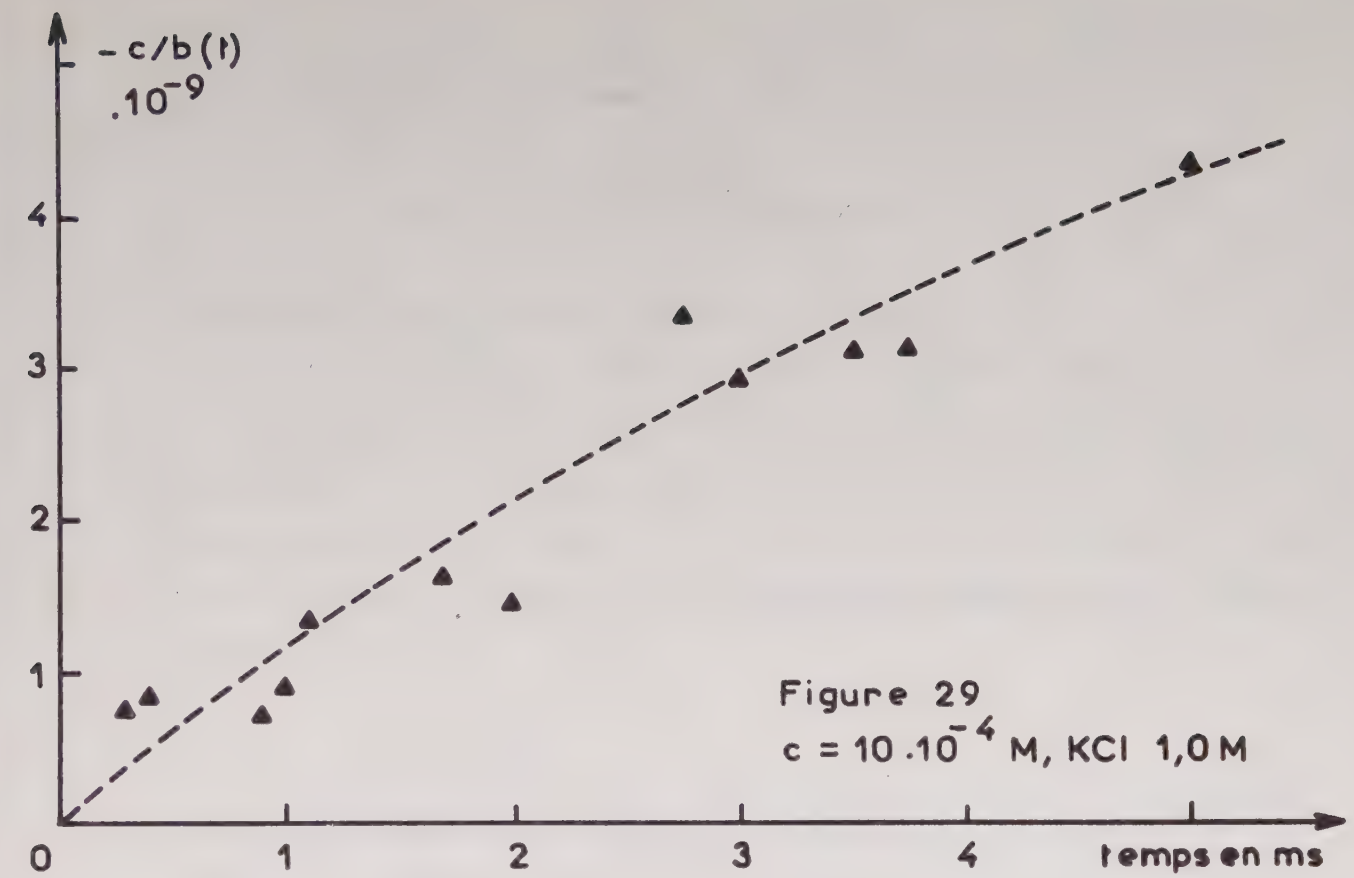


Figure 29
$c = 10.10^{-4}$ M, KCl 1,0 M

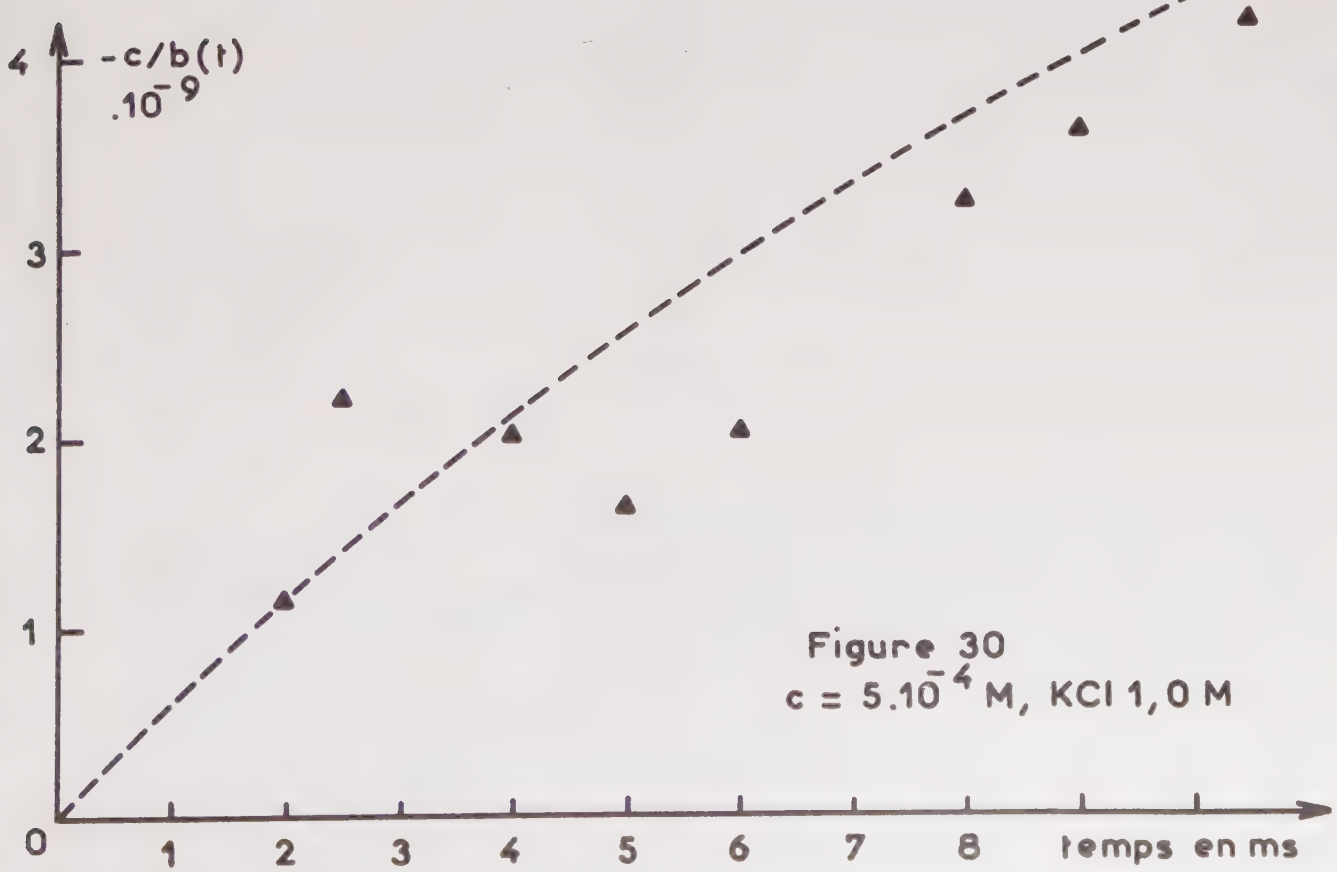


Figure 30
$c = 5.10^{-4}$ M, KCl 1,0 M

tration : en posant B = B'c, nous obtenons la valeur de B'. Pour $c = 40.10^{-7}$ Mole/cm^3, B = 630 s^{-1} et nous avons :

$$B' = 15,8.10^{7} \text{ cm}^3/(\text{Mole.s})$$

L'expression mathématique prend la forme :

$$-7,9.10^{-9}\left[1 - \exp(-15,8.10^{7}\ c\ t)\right] \text{Mole.s/cm}^3$$

La courbe représentative de cette fonction est représentée en pointillés sur les figures 27 à 30. On constate que les points expérimentaux se placent d'une manière significative par rapport à ces courbes, l'écart le plus important apparaissant dans la figure 30.

c) Discussion.

Nous pouvons reprendre l'équation 57 en introduisant l'expression mathématique déduite des courbes -c/b(t). Nous obtenons :

$$\frac{C_d(t)}{1-\Gamma(t)} = \frac{F^2 K_o^{exp} A}{RT\ (1-\Gamma_{max})} \quad (1 - \exp - B'ct) \qquad (58)$$

Cette relation n'est valable qu'après un certain temps et ne décrit pas la partie initiale du phénomène. On voit immédiatement que l'on a l'égalité :

$$C_{d,max} = \frac{F^2 K_o^{exp} A}{RT}$$

Comme nous avons déterminé expérimentalement A et en adoptant pour $C_{d,max}$ la même valeur qu'au paragraphe B, nous pouvons calculer la valeur de K_o^{exp}, constante de vitesse expérimentale :

$$K_o^{exp} = RT\ C_{d,\ max}/A\ F^2$$

Avec les valeurs suivantes :

- $C_{d,max} = 15.10^{-6}$ F/cm^2
- RT/F = 0,0257 V
- F = 96500 C/Mole puisque n = 1
- A = $7,9.10^{-9}$ Mole.s/cm^3

Nous obtenons :

$$K_o^{exp} = 5,1.10^{-4} \text{ cm/s}$$

Cette valeur coïncide très exactement avec celle que nous avons obtenu au paragraphe B pour les expériences d'immersion d'une électrode recouverte d'un film d'électrolyte indifférent. Ce point de convergence très important montre que l'approche que nous avons faite est cohérente pour les deux cas envisagés.

Avant de poursuivre la discussion, nous allons examiner les résultats obtenus avec le système Fe^{2+}-Fe^{3+}.

3°) Système Platine-Ion Ferreux-Ion Ferrique.

Nous avons réalisé des expériences d'immersion d'une électrode vierge avec le système oxydo-réducteur Fe^{2+}-Fe^{3+} dans une solution 1,0 M de KCl. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 8 et la figure 31 où sont portées les valeurs de la quantité -c/b(t).

- La forme générale des courbes est la même que celle que nous avons trouvé pour le système $Fe(CN)_6^{4-}$-$Fe(CN)_6^{3-}$.

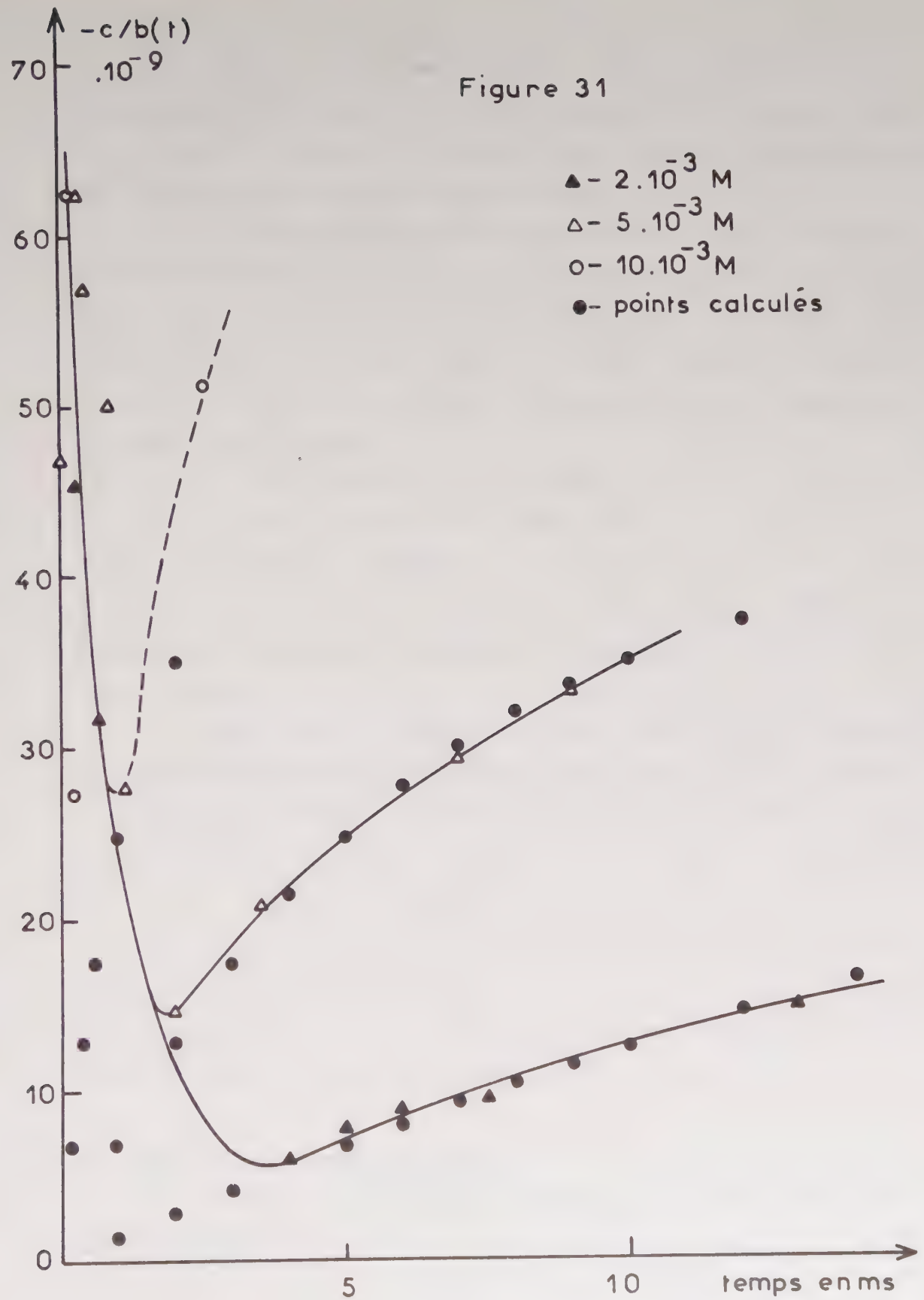
- La partie initiale décroissante des courbes apparait plus nettement, sans doute parce que le système est moins rapide. Les points expérimentaux ne semblent pas se répartir d'une manière différente en fonction de la concentration et on peut admettre qu'une courbe unique traduit cette première partie du phénomène.

- La partie croissante des courbes se différencie très

essai n°	concentration	temps ms	b(t) s^{-1}	10^{-9}.c/b(t)
10-2	2.10^{-3} M	0,3	-44	-45,4
8-3	"	0,7	-63	-31,7
10-1	"	4,0	-335	-6,0
9-8	"	5,0	-260	-7,8
8-4	"	6,0	-225	-8,9
10-4	"	7,5	-210	-9,5
8-4	"	13	-135	-14,8
7-6	5.10^{-3} M	0,05	-107	-46,7
7-2a	"	0,25	-80	-62,5
7-4	"	0,4	-88	-56,8
7-5a	"	0,85	-100	-50
7-5a	"	1,15	-180	-27,7
9-3	"	2,0	-340	-14,7
7-7	"	3,5	-240	-20,8
9-3	"	7,0	-170	-29,4
9-1	"	9,0	-150	-33,3
6-8	10.10^{-3} M	0,175	-160	-62,5
8-6	"	0,25	-365	-27,4
8-7	"	2,5	-195	-51,3

Tableau 8 - Fe^{2+}-Fe^{3+} dans KCl 1,0 M

Figure 31


-c/b(t)
.10⁻⁹
70
60
50
40
30
20
10
0
5
10
temps en ms
▲- 2.10⁻³ M
△- 5.10⁻³ M
o- 10.10⁻³ M
●- points calculés

nettement en fonction de la concentration et la position des minima se décale vers la droite et vers le bas lorsque la concentration diminue. La signification de la courbe relative à $c = 10.10^{-3}$ M est très relative par suite du manque de données et elle est représentée en pointillés.

En utilisant les résultats obtenus pour le système Ferrocyanure-Ferricyanure, on peut chercher si l'expression $A (1 - \exp - B'ct)$ rend compte encore de la forme des parties croissantes. En prenant deux points sur la courbe relative à $c = 5.10^{-3}$ M(t = 5 et 10 ms), on détermine les valeurs des coefficients. On trouve :

$$A = 42,4.10^{-9} \text{ Mole.s/cm}^3$$

$$B' = 3,52.10^{7} \text{ cm}^3/(\text{Mole.s})$$

Avec ces données, l'accord est très bon pour 2.10^{-3} et 5.10^{-3} M. Pour $c = 10.10^{-3}$ M, la valeur de l'unique point expérimental dépasse la valeur du maximum A : il semble difficile de conclure dans ce cas.

Comme nous l'avons déjà fait, nous pouvons calculer la valeur de la constante apparente de vitesse K_o^{exp}, en admettant que la valeur maximum de capacité est 15.10^{-6} F/cm^2. Nous obtenons :

$$\underline{K_o^{exp} = 0,97.10^{-4} \text{ cm/s}}$$

Les valeurs relevées dans la littérature sont très divergentes et représentent de 15 à 50 fois la valeur ci-dessus[47]. Elles ont toutes été déterminées en milieu fortement acide, de sorte qu'aucune comparaison directe n'est possible.

4°) Relation surtension-temps.

Si nous introduisons l'équation 58 dans l'équation 55, nous obtenons :

$$\ln \text{ th } \left|\frac{F\eta}{4RT}\right| = -\frac{c}{A}\int \frac{dt}{1-\exp- B'ct} \quad \text{avec } A = \frac{RTC_{d,max}}{F^2 K_o^{exp}} \tag{59}$$

Par intégration, nous avons la relation :

$$\ln \text{ th } \left|\frac{F\eta}{4RT}\right| = -\frac{c}{A} t + \frac{1}{AB'} \ln (1- \exp -B'ct) + Cte \tag{60}$$

La valeur de la constante d'intégration n'est pas possible à préciser en faisant t = O, puisque cette équation n'est valable qu'au bout d'un certain temps. On peut mettre l'équation 60 sous une forme différente proche de l'équation 44 du chapitre III.

$$|\eta| = \frac{2RT}{F} \ln \frac{1 + (1-\exp -B'ct)^{1/AB'} \exp -\frac{c}{A}(t+\tau)}{1 - (1-\exp -B'ct)^{1/AB'} \exp -\frac{c}{A}(t+\tau)} \tag{61}$$

où τ représente la constante d'intégration.

La figure 32 montre la représentation graphique de l'équation 61 (courbe 2), en utilisant les valeurs de A et B' déterminées pour le système Ferrocyanure-Ferricyanure et pour $c = 40.10^{-4}$ M. Les valeurs déduites de l'équation 44, valable dans les mêmes conditions pour un taux de recouvrement constant égal à Γ_{max}, sont également représentées (courbe 1). Pour la courbe 1, la constante d'intégration est choisie de manière qu'à t = O, la surtension soit égale à $-\infty$. Pour la courbe 2, la constante d'intégration est choisie de manière à faire coïncider les deux courbes au point P. Nous avons vu que dans les conditions définies ci-dessus, l'équation 62 représente le phénomène après 0,4 ms (figure 26). Les deux courbes sont assez voisines bien que la courbe 2 se situe toujours au-dessus de la courbe 1 : lorsque le taux de recouvrement est inférieur à sa valeur maximum, la quantité d'électricité disponible pour la charge de la couche double est plus importante. La charge est plus rapide et la différence de potentiel de part et d'autre de

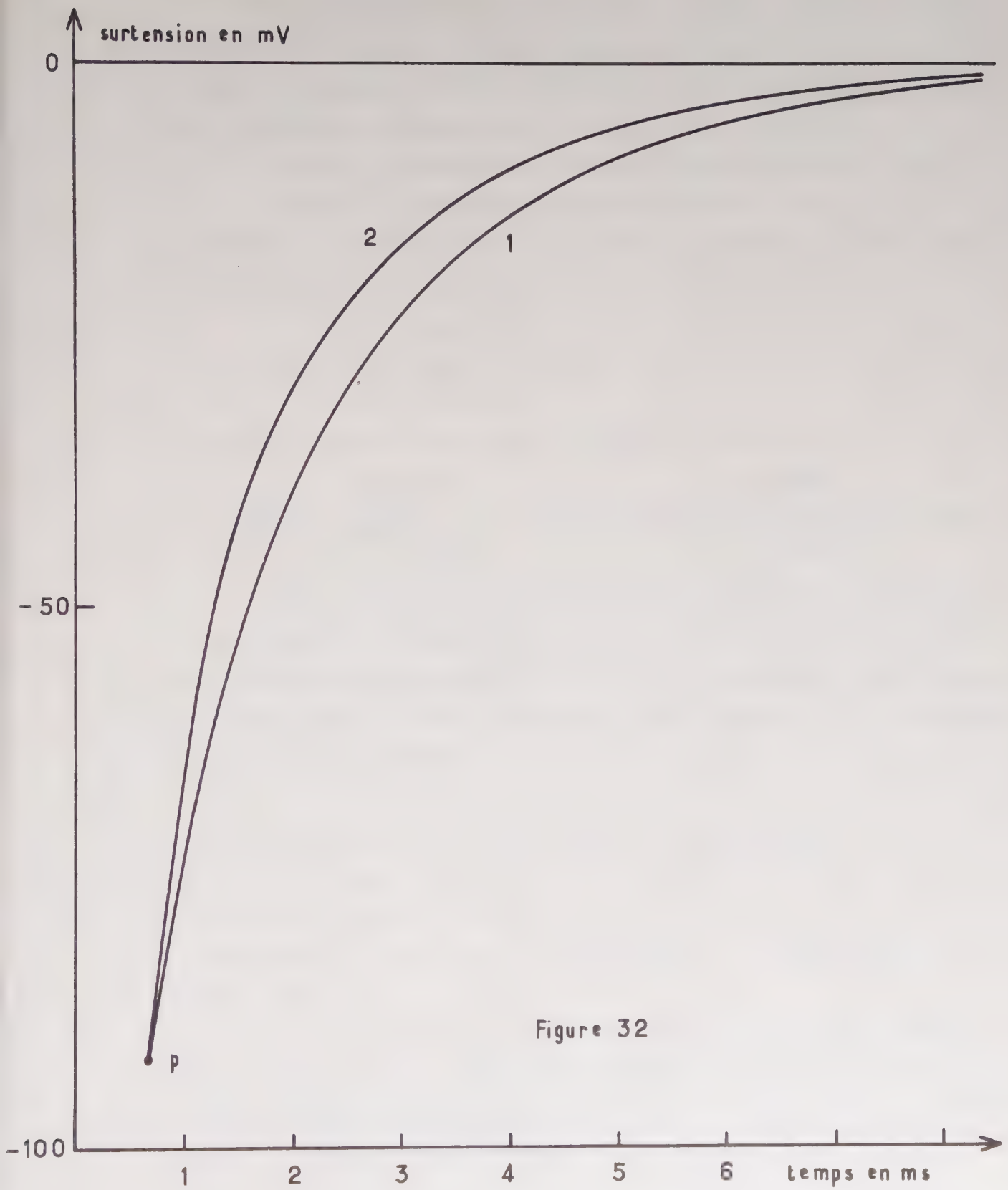


Figure 32

la couche double augmente plus vite.

En revenant à l'équation 60, on peut chercher à préciser la signification de la constante B' : on constate que le produit AB' est un nombre pur dont la valeur est sensiblement constante pour les deux systèmes utilisés. On trouve en effet :

- Pour le système Ferrocyanure-Ferricyanure : 1,25.
- Pour le système Ferreux-Ferrique : 1,49.

En admettant que l'écart (20 %) est uniquement dû aux erreurs expérimentales et en posant $\lambda = AB'$, nous en tirons :

$$B' = \frac{\lambda F^2 K_o^{exp}}{RTC_{d,max}}$$

et nous écrivons l'équation 60 sous la forme :

$$\ln \text{th}\left|\frac{F\eta}{4RT}\right| = -\frac{F^2 K_o^{exp} c}{RTC_{d,max}} t + \frac{1}{\lambda} \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\lambda F^2 K_o^{exp} c}{RTC_{d,max}} t\right)\right] + Cte \quad (62)$$

Avant d'instaurer une discussion générale pour voir si l'hypothèse d'interprétation que nous avons faite est valable, nous allons encore examiner le cas de l'immersion d'une électrode de Platine dont l'état de surface a été modifié par un traitement de nature chimique.

D.- Immersion d'une électrode traitée chimiquement.

Nous avons appliqué à l'électrode de Platine deux traitements de nature chimique, pour lesquels nous avons vu au chapitre V l'influence sur la capacité différentielle de couche double :

- Traitement n° 1 : l'électrode est plongée pendant 5 minutes dans l'acide chlorhydrique concentré (Suprapur Merck), à l'ébullition. Après rinçage abondant à l'eau tridistillée et séchage dans un courant d'azote U, l'électrode est utilisée

dans les mêmes conditions qu'au paragraphe précédent.

- Traitement n° 2 : l'électrode est maintenue pendant 10 minutes dans l'acide nitrique concentré (Suprapur Merck), à l'ébullition. Elle est rincée à l'eau tridistillée et séchée dans un courant d'azote U.

Nous allons voir la forme des courbes tension-temps obtenues dans ces deux cas.

1°) Electrode traitée par l'acide chlorhydrique.

La solution utilisée contient des ions Ferrocyanure et Ferricyanure en proportions équimoléculaires à la concentration $c = 10.10^{-4}$ M dans KCl 1,0 M.

La forme des courbes obtenues apparait dans la figure 33.

- Elle est caractérisée par un dépassement extrêmement prononcé de la tension d'équilibre du système oxydo-réducteur. Après une augmentation rapide de la tension, on atteint un maximum. La tension tend ensuite beaucoup plus lentement vers sa valeur d'équilibre.

- Les courbes obtenues sont assez bien reproductibles. La position du maximum est définie par les données suivantes :

  - La différence $U'_{h,max} - U_h$ est égale à + 83 mV à 10 % près.
  - Le maximum est atteint après 200 à 250 µs.

La comparaison avec l'immersion d'une électrode vierge dans le même milieu montre :

- Une similitude dans la mesure où l'on enregistre également un dépassement de la tension d'équilibre que nous avons déjà signalé.

- Une grande différence dans la position du maximum atteint : pour l'électrode traitée à haute température sous vide, il dépasse seulement de quelques mV la tension d'équilibre et

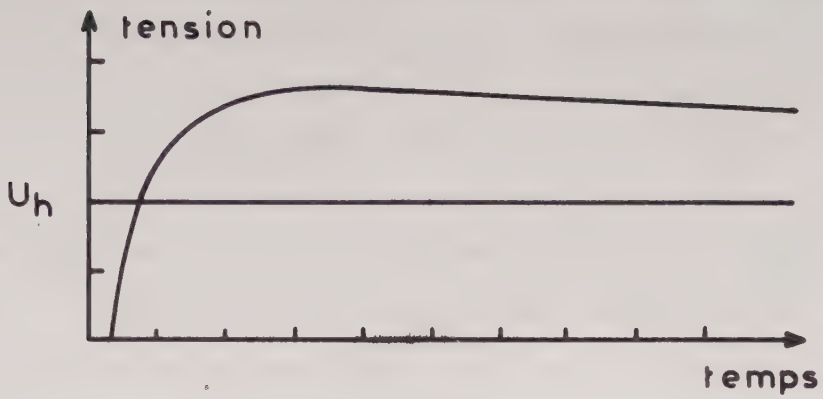


Figure 33

- en abscisses, une division représente 50 µs
- en ordonnées une division représente 50 mV

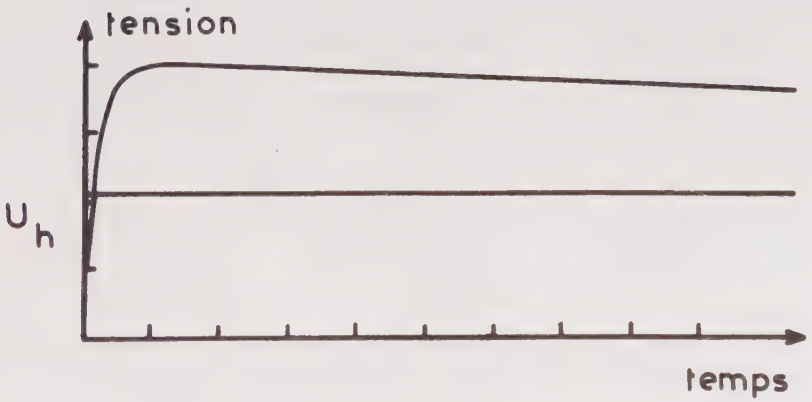


Figure 34

- en abscisses une division représente 50µs
- en ordonnées une division représente 100 mV

se place à environ 1 à 2 secondes après l'instant de l'immersion.

Pour interpréter la forme de la courbe 33, on est amené à concevoir l'existence sur l'électrode d'au moins deux réactions électrochimiques simultanées[52]. La tension observée est alors une tension mixte $U_{h,mixte}$. En plus de la réaction 1 :

$$- Fe(CN)_6^{4-} \rightleftarrows Fe(CN)_6^{3-} + e \qquad U_{h,1} = 0,47 \text{ V}$$

on peut penser que l'action de l'acide chlorhydrique fait apparaitre à la surface du Platine des ions $PtCl_4^{2-}$ et $PtCl_6^{2-}$ pouvant donner lieu à la réaction 2 :

$$- PtCl_4^{2-} + 2\ Cl^- \rightleftarrows PtCl_6^{4-} + 2e \qquad U_{oh,2} = 0,68 \text{ V}^{(38)}$$

La concentration de la solution est normale en ions Cl^-, mais il n'est pas possible de préciser la tension d'équilibre $U_{h,2}$ pour cette réaction puisqu'on ne connait pas le rapport des concentrations des deux espèces.

La valeur du maximum observé est : 0,55 V. Cette valeur se place entre $U_{h,1}$ et $U_{oh,2}$ ce qui correspond bien à une tension mixte d'après l'expression donnée par Bouet[53] en accord avec Lange[54] :

$$U_{h,mixte} = \frac{n_1\ i_{o,1} U_{h,1} + n_2\ i_{o,2}\ U_{h,2}}{n_1\ i_{o,1} + n_2\ i_{o,2}}$$

On peut alors décrire qualitativement le phénomène de deux façons différentes :

a) En supposant que la concentration du système 1 reste constante au niveau de l'électrode pendant toute la durée du phénomène, ce qui détermine la constante de $i_{o,1}$, on peut admettre que dans les premiers instants, la concentration locale du système 2 sur

l'électrode est assez élevée pour que le terme $n_2\ i_{o,2}\ U_{h,2}$ soit assez important. Par suite des phénomènes de diffusion, cette concentration locale diminue considérablement en fonction du temps et le terme $i_{o,2}$ devient négligeable. On voit alors que $U_{h,mixte}$ tend vers $U_{h,1}$.

b) En supposant au contraire que la concentration au niveau de l'électrode du système 1 est très petite dans les premiers instants, on voit que la tension indiquée peut être égale (ou peu différente) à $U_{h,2}$ même si la concentration sur l'électrode du système 2 est très petite. Lorsque la concentration du système 1 augmente, la quantité $i_{o,1}$ devient prépondérante et $U_{h,mixte}$ tend également vers $U_{h,1}$. Cette seconde hypothèse apparait plus plausible dans la mesure où elle ne nécessite pas la présence d'une quantité importante du système 2, difficile à concevoir puisque l'on procède à un rinçage pendant la préparation de l'électrode.

2°) Electrode traitée par l'acide nitrique.

On observe (figure 34) exactement le même phénomène avec une amplitude différente : la position du maximum est définie par les valeurs suivantes :

- $U'_{h,max} - U_h = +\ 200$ mV (à 10 % près)
- Le maximum est atteint après 75 à 90µs.

Nous avons vu au chapitre V, qu'il existait à la surface de l'électrode une couche d'oxyde, formée principalement de $Pt(OH)_2$. La tension d'équilibre du système $Pt/Pt(OH)_2$ est :

$$U_h = 0,98 - 0,06\ pH$$

Le pH de la solution étant voisin de 5, nous obtenons U_h = 0,68 V. La valeur observée du maximum est : 0,67 V. On est donc amené à retenir la seconde des deux hypothèses précédentes. Dans ce deuxième cas, on ne peut pas envisager une dissolution progressive de la couche d'oxyde au sein de la solution.

3°) Conclusion.

Nous retiendrons essentiellement de ces expériences la conclusion suivante : la méthode de préparation que nous avons utilisé par traitement thermique sous vide débarasse bien l'électrode des substances étrangères au Platine, qui apparaissent en particulier lorsqu'on le traite chimiquement. Lorsque ces substances sont présentes à la surface de l'électrode, celle-ci indique très rapidement une tension caractéristique qui n'est pas stable : la tension évolue ensuite vers la valeur de la tension d'équilibre du système oxydo-réducteur présent dans la solution.

Nous n'avons pas fait de déductions quantitatives de ces courbes tension-temps : la présence simultanée d'au moins deux réactions à l'électrode rend difficile tout essai d'interprétation autre que qualitative.

E.- Discussion générale des résultats du chapitre VI.

Nous allons d'abord revenir sur un problème que nous avons à peine effleuré : celui du contact entre l'électrode et la solution. Il est lié à la géométrie sphérique de notre électrode et aurait été plus simple si nous avions disposé d'une surface plane que nous aurions approché parallèlement au plan de la solution. C'est la difficulté de préparation d'une telle électrode qui nous conduit à utiliser la microélectrode sphérique. Nous avons vu au paragraphe D que la présence d'impuretés

en surface modifiait fondamentalement le processus de l'établissement de la tension d'équilibre.

Toutes nos équations théoriques sont basées sur le fait que la capacité de couche double et la densité de courant sont relatives à la même surface d'électrode et nous avons admis arbitrairement que le mouillage de la surface était rapide par rapport à la durée totale du phénomène étudié. Si on suppose au contraire que le processus de mouillage est très lent par rapport à la durée des courbes tension-temps, tout se déroulerait sur une petite portion de la partie inférieure de l'électrode, dans une région assimilable à un plan parallèle au plan de la solution. Une telle situation serait plus favorable qu'un mouillage très rapide. La présence d'un film d'électrolyte n'introduit pas de difficultés dans la mesure où l'épaisseur du film est négligeable par rapport à la dimension de l'électrode. Il n'est pas possible de trancher dans cette alternative et la situation réelle peut être intermédiaire. Quoi qu'il en soit, le mouillage est indépendant de la concentration des espèces actives : comme les résultats du paragraphe C varient nettement en fonction de ce paramètre en ce qui concerne la partie croissante des courbes $-c/b(t)$, on peut dissocier cette partie du phénomène du mouillage de l'électrode. Par contre, la partie initiale décroissante peut en dépendre puisqu'elle semble (figure 31) indépendante de la concentration.

Une autre question est celle de la concentration des espèces réagissantes au niveau de l'électrode : nos équations sont établies dans l'hypothèse d'une valeur constante de cette grandeur au bout d'un certain temps après l'immersion. Nous avons vu au paragraphe B qu'une variation de ce paramètre ne permettait pas d'expliquer la valeur trop faible de K_o. Il importe de voir si une variation de concentration au niveau de l'électrode permet

de rendre compte de la forme des courbes -c/b(t). Dans les premiers instants des courbes tension-temps, lorsque la surtension est assez grande, une des espèces est consommée rapidement et son renouvellement à l'électrode est tributaire d'un phénomène de transport au sein de la solution. Qualitativement, une diminution progressive de la concentration au niveau de l'électrode tendant vers une limite peut expliquer la partie croissante des courbes -c/b(t). Mais cette hypothèse n'est concevable qu'en maintenant constante la surtension : comme celle-ci diminue spontanément en fonction du temps, la consommation de l'espèce déficitaire diminue progressivement et la concentration de cette espèce augmente nécessairement au bout d'un certain temps pour tendre vers une valeur égale à la concentration au sein de la solution. S'il est difficile de préciser le processus de transport, on peut penser qu'il dépend essentiellement des mouvements créés au sein du liquide par le contact de l'électrode qui introduit une violente perturbation. Cette hypothèse permet d'expliquer la décroissance initiale des courbes -c/b(t) : en effet, nous avons pu interpréter les courbes tension-temps du paragraphe D pour les électrodes traitées chimiquement en supposant que la concentration au niveau de l'électrode du système en solution était négligeable dans les premiers instants suivants l'immersion. S'il en est ainsi, cette concentration augmente en fonction du temps donnant des valeurs de plus en plus grandes de b(t) et une décroissance de -c/b(t). Parallèlement la capacité de couche double augmente en fonction du taux de recouvrement par les ions adsorbés : cette influence l'emporte au bout d'un certain temps et b(t) diminue après avoir atteint un maximum.

On peut conclure que l'hypothèse d'une constance de la concentration au niveau de l'électrode est consistante : le processus d'immersion provoquant d'importantes perturbations est

une condition favorable dans la mesure où aucun courant ne circule dans la solution, le phénomène étant limité à l'interface. Il n'en serait pas de même si l'on faisait une électrolyse car les lignes de courant seraient profondément perturbées.

Dans le cas de l'immersion d'une électrode sèche, nous avons supposé une variation de la capacité de couche double liée à l'adsorption spécifique des ions Cl^- au sein de la couche compacte et nous avons déduit des résultats expérimentaux une équation de la forme :

$$\frac{C_d(t)}{1-\Gamma(t)} = \frac{C_{d,max}}{1-\Gamma_{max}} \left(1 - \exp - B''K_o^{exp}\ ct\right) \qquad (63)$$

Ceci traduit une cinétique d'adsorption qui est d'autant plus rapide que la charge du métal de l'électrode augmente plus vite. Les termes K_o^{exp} et c apparaissent logiquement dans le terme exponentiel. La valeur limite atteinte est indépendante du système oxydo-réducteur.

Plusieurs auteurs ont étudié la cinétique d'adsorption de substances non chargées. Pour de telles substances, c'est la diffusion qui gouverne la vitesse de recouvrement de l'électrode. Delahay et Trachtenberg[55] donnent ainsi une loi de la forme : $\Gamma(t) = \Gamma_{max}\left(1 - \exp(-BDt)\right)$ où Γ est le taux de recouvrement de l'électrode, D le coefficient de diffusion et B une constante. Il apparait une certaine similitude entre ces équations qu'il est difficile de préciser si l'on ne connait pas la relation qui existe certainement entre $C_d(t)$ et $\Gamma(t)$.

Nous avons obtenu un résultat cohérent pour les deux cas expérimentaux envisagés aux paragraphes B et C, dans la mesure où nous avons trouvé une même valeur de la constante de vitesse expérimentale en admettant que la capacité de couche double atteint une même valeur d'équilibre dans les deux cas, ce

qui n'est pas contestable. Mais la valeur ainsi déterminée est beaucoup plus faible que les valeurs relevées dans la littérature et nous n'avons pas trouvé d'explications satisfaisantes de cet écart. On peut envisager que la valeur de capacité ($C_{d,max}$) adoptée dans le calcul de K_o^{exp} ne soit pas celle déterminée au chapitre V dans l'électrolyte indifférent seul. Cette hypothèse est supportée par des mesures faites par Schwartz, Damaskin et Frumkin[51] avec le Ferrocyanure de Potassium. Ces auteurs ont constaté une forte augmentation de capacité lorsque la charge sur l'électrode devient plus positive. Ils suggèrent que l'orientation des dipôles d'eau dans la couche compacte est fortement modifiée par la présence d'ions hautement polarisables. Quand la charge sur l'électrode augmente, la concentration de l'anion dans la couche double augmente et l'orientation des dipôles change. L'effet est particulièrement prononcé avec des ions très hydratés comme l'ion Ferrocyanure. Si nous suivons cette idée, nous pouvons supposer une adsorption des Ions Ferro-et Ferricyanure conduisant à une valeur plus élevée de la capacité maximum. On peut ainsi expliquer l'écart entre notre valeur de constante de vitesse et les valeurs de la littérature. Cependant, plusieurs raisons ne vont pas dans le sens de cette hypothèse :

- L'augmentation de capacité a été observée par Schwartz, Damaskin et Frumkin à 0°C : ce phénomène disparait à 25°C.

- La valeur de capacité maximum nécessaire pour résorber l'écart doit être au moins 100 fois supérieure à celle que nous avons adoptée. Celà donne une valeur de 1500 microFarad par centimère carré qui parait disproportionnée avec les valeurs couramment admises.

- Nous avons rappelé au chapitre II que d'après Frumkin[17] aucune raison théorique ne justifiait une différence de structure

de la couche double en présence d'un système oxydo-réducteur.

- La valeur maximum vers laquelle tendent les parties croissantes des courbes -c/b(t)est indépendante de la concentration des ions du système oxydo-réducteur, alors qu'on pourrait penser qu'une plus grande quantité d'ions soit adsorbée si on augmente la concentration.

- On constate également un écart pour le système Fe^{2+}-Fe^{3+}. Or il apparait difficile de concevoir l'adsorption d'ions positifs par une électrode chargée positivement.

Il y a donc beaucoup de raisons pour rejeter cette hypothèse ou tout au moins admettre que ce n'est pas un phénomène déterminant.

Chapitre VII

CONCLUSIONS.

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'étudier l'établissement spontané de la tension d'équilibre d'un système oxydo-réducteur sur une électrode indicatrice, avec comme principal objectif d'établir une relation entre la forme des courbes tension-temps et les paramètres cinétiques du système oxydo-réducteur.

Nous allons résumer les principaux résultats originaux de cet exposé, en essayant d'en dégager l'intérêt pratique et les perspectives qu'ils permettent d'envisager.

1°) Sur un plan théorique, nous avons tenté d'établir une relation permettant de rendre compte de toute évolution spontanée de la tension d'électrode vers sa valeur d'équilibre à partir d'une valeur initiale arbitrairement fixée, en nous inspirant de l'analyse de la méthode des coupures de Grahame[30]. Le problème est considéré comme une variation de la charge de la capacité de couche double grâce au courant à travers l'interface dû à la réaction électrochimique.

Lorsque la capacité de couche double peut être considérée comme constante ainsi que la concentration des espèces réagissantes au niveau de l'électrode, l'équation fondamentale se réduit à :

$$- C_d \frac{d\eta}{dt} = i_o \left[\left(\exp \frac{\alpha nF}{RT} \eta \right) - \exp \left(-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right) \right]$$

Nous avons donné une solution générale de cette équation sous la forme :

$$\sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{p+\alpha} \exp -(p+\alpha)\frac{nF}{RT}\eta = \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{p+\alpha} \exp -(p+\alpha)\frac{nF}{RT}\eta_o + \frac{nF}{RT}\frac{i_o}{C_d} t$$

équation valable pour toute valeur positive de la surtension, et :

$$\sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{p-\alpha+1} \exp (p-\alpha+1)\frac{nF}{RT}\eta = \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{p-\alpha+1} \exp (p-\alpha+1)\frac{nF}{RT}\eta_o + \frac{nF}{RT}\frac{i_o}{C_d} t$$

pour toute valeur négative de la surtension.

L'utilisation de ces relations n'est possible qu'avec un moyen de calcul rapide de ces séries entières de termes exponentiels. Nous en avons réalisé une tabulation à l'aide d'un calculateur électronique. Nous avons décrit une méthode permettant de déterminer les paramètres cinétiques α et i_o à partir des courbes tension-temps.

Nous n'avons pas eu l'occasion d'utiliser ces équations dans la suite de notre travail, car nous nous sommes servis de systèmes oxydo-réducteurs possédant un coefficient de transfert voisin de 0,5. Dans ces conditions, la solution de l'équation conduit à une expression plus simple : nous avons montré que pour α compris entre 0,4 et 0,6 l'utilisation de l'équation simplifiée permettait de déterminer la densité de courant d'échange i_o avec une erreur inférieure à 8 %.

2°) Sur le plan expérimental, nous avons mis au point une technique permettant d'observer et d'enregistrer l'évolution en fonction du temps de la tension d'électrode après l'immersion d'une électrode indicatrice dans la solution contenant le couple oxydo-réducteur.

couche d'oxyde sur le métal. Cette oxydation par voie chimique conduit sensiblement à la même valeur que l'oxydation par polarisation anodique, confirmant l'identité de nature de la couche d'oxyde comme le pensaient Anson et Lingane[9].

- La couche d'oxyde ne semble pas disparaître par l'action d'un réducteur chimique comme l'ion Fe^{2+}. Par contre, le traitement thermique sous vide est efficace : si l'on ne retrouve pas la même valeur de capacité que pour une électrode utilisée directement après sa formation (fusion au chalumeau et traitement thermique sous vide), ce fait doit être attribué à une augmentation de la rugosité de l'électrode, dont la surface est attaquée lors du traitement par l'acide nitrique, ainsi que l'a montré Clavilier[24].

4°) Nous avons observé l'immersion d'une électrode recouverte d'un film de Chlorure de Potassium dans des solutions contenant le couple Ferrocyanure-Ferricyanure, et du Chlorure de Potassium à la même concentration (1,0 M) que dans le film. On obtient ainsi la formation et la mise en équilibre préalables de la couche double.

Nous avons prévu et vérifié qu'après un certain temps pendant lequel la migration des ions actifs à travers le film conduit à une valeur constante de la concentration au niveau de l'électrode, la relation tension-temps est de la forme :

$$\ln \text{th}\left|\frac{F\eta}{4RT}\right| = -\frac{F}{RT}\frac{i_o}{C_d}\, t + \text{Cte}$$

On obtient un segment de droite en représentant graphiquement les valeurs expérimentales de $\ln \text{th} |F\eta/4RT|$ en fonction du temps. Si b est la pente de ce segment de droite, nous avons :

$$i_o = b\, C_d \frac{RT}{F} \quad \text{ou encore}$$

$$K_o = b \frac{C_d RT}{cF^2} \quad \text{puisque } i_o = FK_o c$$

Nous avons obtenu pour deux valeurs différentes de la concentration, la même valeur de la constante de vitesse apparente K_o. En prenant comme valeur de capacité, $C_d = 15.10^{-6}$ F/cm^2 :

$$K_o = 5{,}0.10^{-4} \text{ cm/s}$$

Ces essais n'ont pas été plus développés : il s'agissait simplement de montrer que la théorie développée au chapitre III s'appliquait bien au problème étudié, dans des conditions proches de celles admises pour obtenir une solution approchée, avant d'aborder le cas plus complexe de l'immersion d'une électrode sèche. Cependant, si nous avons pu rendre compte de la forme de la courbe tension-temps et de son évolution en fonction de la concentration, la valeur de constante de vitesse obtenue est très inférieure aux valeurs obtenues par d'autres méthodes.

5°) Nous avons étudié l'immersion d'une électrode sèche dans des solutions contenant du Chlorure de Potassium (1,0 M) et les couples Ferrocyanure-Ferricyanure et Ion Ferreux-Ion Ferrique à diverses concentrations.

Nous avons constaté que la représentation graphique de la quantité $\ln \text{th} |F\eta/4RT|$ en fonction du temps, présentait une partie linéaire dans des intervalles de temps de plus en plus larges au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'instant t = 0 de l'immersion. Ce fait signifie que la relation :

$$\ln \text{th} \left|\frac{F\eta}{4RT}\right| = - \frac{Fi_o}{RTC_d} t + \text{Cte}$$

s'applique dans l'intervalle considéré en raison d'une valeur quasi-constante du rapport i_o/C_d. La pente b de ces segments de droite varie lorsqu'on passe d'un intervalle à l'autre, traduisant une variation globale de ce même rapport en fonction du temps.

Pour interpréter ce résultat, nous avons supposé que la formation de la couche double intervenait par l'adsorption spécifique progressive des ions Cl^- de l'électrolyte indifférent, avec deux effets :

- Une diminution du courant à travers l'interface dûe à un recouvrement de la surface de l'électrode (effet stérique).
- Une augmentation de la capacité de couche double dûe au même effet, sans pouvoir préciser la relation entre la capacité et le taux de recouvrement.

En admettant que la quantité d'ions adsorbés ne dépendait que du potentiel électrique du métal, nous avons établi la relation :

$$\frac{C_d\ (t)}{1-\Gamma(t)} = -\ \frac{F^2 K_o^{exp}}{RT(1-\Gamma_{max})b(t)}\ c$$

où b(t) représente la pente en tout point de la tangente à la courbe $\ln th|F\eta/4RT| = f(t)$, que l'on détermine expérimentalement. K_o^{exp} est la constante de vitesse expérimentale, déterminée à partir de i_o^{exp}, densité de courant d'échange rapportée à la surface totale de l'interface.

Nous avons tracé les courbes -c/b(t) et constaté qu'elles présentaient une partie croissante en fonction du temps dont nous avons déterminé la forme mathématique :

$$A\ (1 - exp - B'ct)$$

où A et B' sont des constantes pour un système donné :

- Pour le couple Ferrocyanure-Ferricyanure, nous avons :

$A = 7,9.10^{-9}$ Mole.s/cm^3

$B' = 15,8.10^7$ cm^3/(Mole.s)

- Pour le couple Ion Ferreux-Ion Ferrique :

$A = 42,4.10^{-9}$ Mole.s/cm^3

$B' = 3,52.10^7$ cm^3/(Mole.s)

On tire de l'équation $C_d(t)/1-$ (t) la relation :

$$C_{d,max} = F^2 K_o^{exp} A/RT$$

qui permet de calculer la constante de vitesse. En adoptant pour valeur maximum de la capacité 15.10^{-6} F/cm^2, comme dans le cas de l'immersion de l'électrode recouverte d'un film de l'électrolyte indifférent, nous trouvons pour le système Ferrocyanure-Ferricyanure la valeur suivante :

$$K_o^{exp} = 5,1.10^{-4} \text{ cm/s}$$

qui coïncide remarquablement avec la valeur déterminée pour l'immersion de l'électrode mouillée par l'électrolyte-support.

Les courbes -c/b(t) présentent également une première partie décroissante en fonction du temps , qui semble indépendante de la concentration. Nous n'avons pas pu en expliquer la forme : elle peut être liée à une variation de concentration et au phénomène du mouillage de l'électrode par la solution, sur lequel nous avons buté, sans pouvoir situer son importance.

A partir de l'équation dela partie croissante des courbes - c/b(t), nous avons calculé l'expression liant la surtension au temps :

$$|\eta| = \frac{2RT}{F} \ln \frac{1 + (1- \exp -B'ct)^{1/AB'} \exp - \frac{c}{A}(t+\tau)}{1 - (1- \exp -B'ct)^{1/AB'} \exp - \frac{c}{A}(t+\tau)}$$

Cette équation n'est valable qu'après un certain temps après

l'immersion et il n'est pas possible d'expliciter la constante d'intégration τ. Le produit AB' est un nombre pur dont la valeur est peu différente pour les deux systèmes utilisés.

6°) Nous avons brièvement examiné l'immersion d'électrodes de Platine ayant subi un traitement de nature chimique. L'aspect des courbes tension-temps est fondamentalement différent des cas précédents : on observe un important dépassement de la tension d'équilibre du système en solution que nous avons attribué à la formation d'une tension mixte, dûe à l'existence à la surface du métal de composés du Platine réagissant électrochimiquement.

Un certain nombre de difficultés n'ont pas été résolues dans ce travail :

- Le problème du mouillage de l'électrode a dû être éludé. La forme sphérique de l'électrode le rend plus complexe, mais nous avons préféré ce type d'électrode en raison de la facilité de sa préparation.

- Nous n'avons pas tenu compte des variations de concentration au niveau de l'électrode. Le procédé d'immersion provoque de grandes perturbations au sein de la solution et rend pratiquement impossible toute étude théorique des phénomènes de transport massique. Par contre, il favorise le renouvellement de la solution au niveau de l'électrode.

- Il existe une contradiction entre l'hypothèse d'une augmentation de la capacité de couche double dûe à l'adsorption des ions Cl^- et le résultat des mesures de capacité différentielle en fonction du potentiel imposé à l'électrode, où nous n'avons pas constaté de variation sensible dans la zone comprise entre 0 et + 500 mV/E.C.S. Pour lever cette contradiction, on

peut penser que l'adsorption ne dépend pas seulement du potentiel électrique du métal (comme nous l'avons supposé) : le même taux de recouvrement maximum peut être atteint à plus long terme, quel que soit le potentiel imposé à l'électrode, si la solution est très concentrée en ion adsorbable. En fait, il semble incorrect de prendre pour valeur de $C_{d,max}$ la valeur déterminée lorsque l'équilibre complet de la couche double est réalisé : en effet, les mesures de Costa[29] sur une électrode de Cuivre en présence de Cuprocyanure de Potassium avec du Chlorure de Potassium comme électrolyte indifférent montrent que la capacité différentielle diminue en fonction du temps sur une période comprise entre 0 h. 30 et 2 h. 30 après l'immersion de l'électrode. Il s'agit d'une évolution extrêmement lente si on la compare à la durée de nos observations. Il est alors possible de supposer que la capacité augmente rapidement, atteint un maximum et décroit ensuite lentement vers une valeur stable, qui est celle que l'on mesure avec la méthode du pont d'impédance.

- Nous n'avons pas expliqué la raison de l'écart entre la valeur de la constante de vitesse que nous avons obtenu et les données relevées dans la littérature. La remarque précédente va dans le sens d'une réduction de cet écard sans pouvoir en rendre compte complétement, car celà impliquerait une valeur de $C_{d,max}$ considérable. Dans toutes les déterminations des paramètres cinétiques utilisant une électrode de Platine, il est nécessaire de procéder à une activation de l'électrode par polarisation anodique suivie d'une polarisation cathodique, pour obtenir des résultats reproductibles. On a souvent pensé qu'il se produisait une désorption des impuretés. En rassemblant un certain nombre de données, il est possible d'envisager une autre hypothèse concernant le mécanisme de l'activation. Dans la région anodique, le Platine est très sensible à l'adsorption spécifique

des anions. A partir d'un certain potentiel, il se recouvre d'un film d'oxyde. Mme Balashova[27] a montré qu'il existait une intéraction entre ces deux phénomènes : la présence d'un film d'oxyde inhibe l'adsorption spécifique des anions et réciproquement. Par ailleurs, les mesures de capacité différentielle montrent que le film d'oxyde se réduit difficilement. Il est alors possible de penser que si la polarisation cathodique du processus d'activation ne dure pas trop longtemps, le film d'oxyde ne disparait pas et que l'on provoque surtout la désorption des anions. Pour obtenir une bonne activation, il faut recommencer le cycle plusieurs fois ; celà correspondrait à la fois à un renforcement du film d'oxyde et à une meillure désorption des anions[56]. Une telle électrode, peu sensible au recouvrement par les particules adsorbées, devrait donner une valeur de la densité de courant d'échange peu différente de la valeur réelle.

Dans nos expériences, nous avons pris grand soin d'éliminer le film d'oxyde. L'adsorption spécifique des ions Cl^- est certainement très importante avec un effet d'encombrement stérique considérable, et on peut voir là l'origine de l'écart constaté. De plus, l'encombrement stérique n'est pas le seul effet à considérer : une grande quantité d'ions Cl^- adsorbés doit rendre plus difficile l'approche des ions Ferro- et Ferricyanure chargés négativement et plus facile l'approche d'ions positifs comme les Ions Ferreux et Ferriques. De fait, nous avons constaté un plus grand écart pour le premier système que pour le second.

Si nous avons réussi à préciser une corrélation entre la forme des courbes tension-temps et les paramètres cinétiques du système oxydo-réducteur, il est clair que cette étude ne présente aucun intérêt pour la détermination des constantes

cinétiques des réactions rapides. Par contre, elle présente un intérêt pour l'étude des réactions lentes lorsque la couche double a le temps d'atteindre son état d'équilibre, en particulier dans des milieux à faible conductivité où il est difficile d'obtenir de fortes densités de courant.

ANNEXE

TABULATION DES RELATIONS SURTENSION-TEMPS.

Le but du calcul est d'obtenir une valeur approchée convenable de la somme S de la série entière définie par la relation :

$$S = \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{(\alpha+p)} \exp -(\alpha+p)\frac{nF}{RT}\eta \qquad \text{si } \eta > 0$$

$$= \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{(1-\alpha+p)} \exp (1-\alpha+p)\frac{nF}{RT}\eta \qquad \text{si } \eta < 0$$

en faisant varier simultanément les deux paramètres α et η.

Plaçons-nous dans le cas où n = 1 et posons $f = \frac{F}{RT}$.

Si nous appelon S_n la somme des n premiers termes de chaque série, on peut écrire S_n sous la forme suivante :

$$S_n = \frac{B_o}{A_o} + \frac{B_1}{A_1} + \ldots\ldots + \frac{B_n}{A_n}$$

avec les relations : $A_n = A_{n-1} + 1$

$$B_n = B_{n-1} \exp X$$

si $O : A_o = \alpha , X = - f\eta ,$ si $O : A_o = 1-\alpha, X = f\eta ,$ $\Big\} B_o = \exp (A_o X)$

On peut également calculer la quantité $T_n = \frac{B_n}{A_n S_n}$ qui représente l'apport relatif du dernier terme à S_n. On décide d'arrêter le calcul lorsque T_n devient inférieur à une quantité ε.

Dans l'organigramme du calcul complet (figure 35), c'est la partie comprise entre les connecteurs (2) et (5) qui représentent le calcul d'une valeur approchée de S avec une erreur inférieure à ε.

La surtension varie depuis une valeur initiale η_o

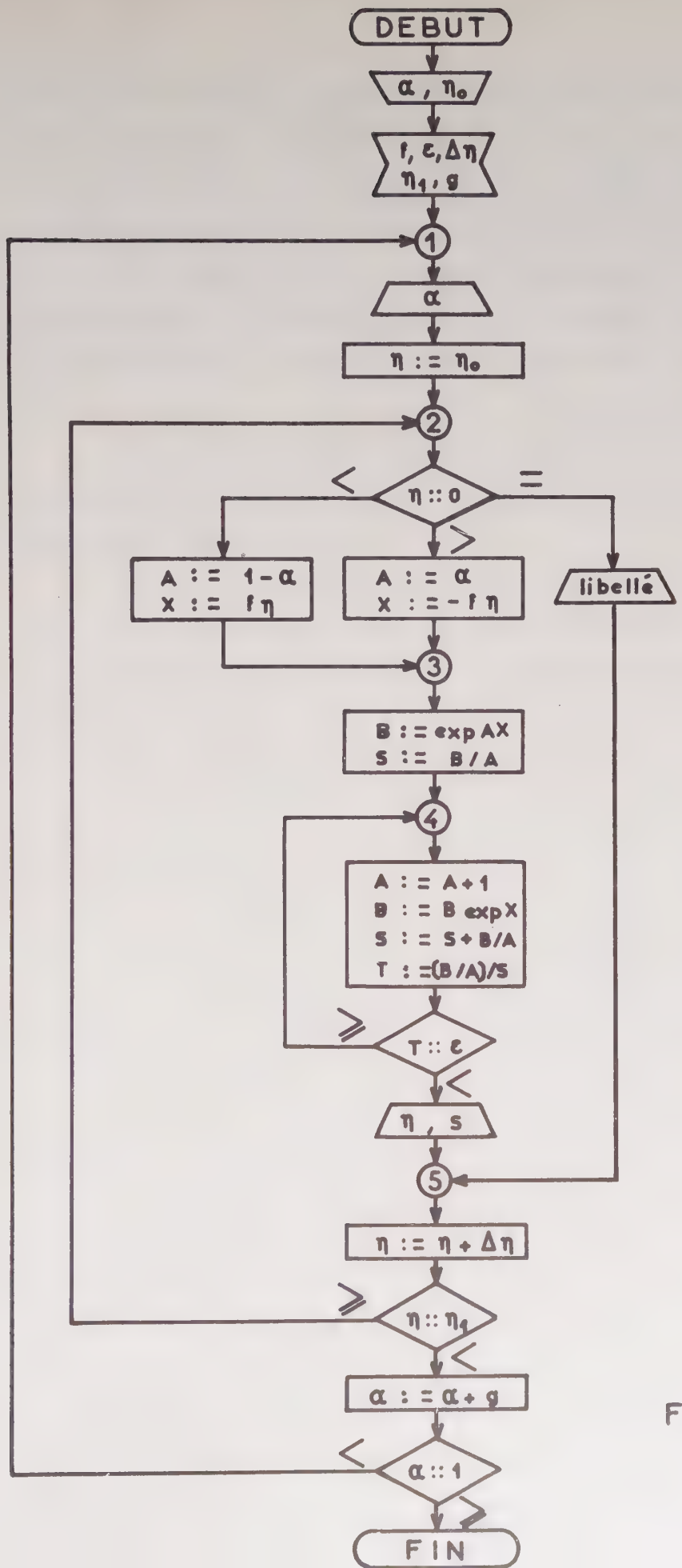

DEBUT
α , η₀
f, ε, Δη
η₁ , g
1
α
η := η₀
2
η :: 0
<
=
>
A := 1-α
X := f η
A := α
X := - f η
libellé
3
B := exp AX
S := B / A
4
A := A+1
B := B exp X
S := S+B/A
T := (B/A)/S
T :: ε
≥
<
η , S
5
η := η + Δη
η :: η₁
≥
<
α := α+g
α :: 1
<
≥
FIN

Figure 35

jusqu'à une valeur finale η_1 avec un pas constant égal à $\Delta\eta$. Dans notre cas, η_1 doit être plus petit que η_o et $\Delta\eta$ négatif. On a alors, pour une valeur de α, une série de valeurs de S correspondant à une série de valeurs de la surtension.

Il suffit enfin de faire progresser α d'une valeur g pour obtenir une nouvelle série de valeurs de S. La progression sur α s'arrête lorsqu'on atteint une valeur égale ou supérieure à 1.

De l'organigramme ainsi constitué, nous avons tiré un programme FORTRAN qui a été exploité sur une machime IBM 360. Nous avons fait varier :

α de 0,05 à 1 avec un pas de 0,05.

η de + 200 à -200 mV avec un pas de - 5 mV.

Cette exploitation a nécessité environ 3 minutes de calcul.

BIBLIOGRAPHIE

1) J. BRENET, A.M. MOUSSARD - CITCE 1954 Poitiers, Comptes rendus de la 6ème réunion, Butterworths (1955) p.415

2) J.P. GABANO - Thèse (1962) Strasbourg

3) K.J. VETTER, N. YAEGER - Electrochimica Acta 11 (1966) p.401

4) J. REYNAUD - Thèse (1967) Strasbourg.

5) K.J. VETTER - Trans. Symp. on Electrodes Processes, J. Wiley and Sons, New-York (1959) p.47

6) S. ALTMANN, R.H. BUSCH - Trans. Faraday Soc. 45 (1949) p.720

7) S.E.S. EL WAKKAD, S.H. EMARA - J. Chem. Soc. (1952) p.461

8) I.M. KOLTHOFF, N. TANAKA - Anal. Chem. 26 (1954) p.632

9) F.C. ANSON, J.J. LINGANE - J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) p.4901

10) J.J. LINGANE - J. Electroanal. Chem. 2 (1961) p. 296

11) B. ERSHLER - Disc. Faraday Soc. 1 (1947) p.269

12) J.E.B. RANDLES, K.W. SOMERTON - Trans. Faraday Soc. 48 (1952) p.937

13) F. BAUMANN, I. SHAIN - Anal. Chem. 29 (1957) p.303

14) A. DAMJANOVIC, V. BRUSIC - Electrochimica Acta 12 (1967) p.615

15) S. TRASATTI - Electrochimica Metallorum 1 (1967) p.12

16) D.C. GRAHAME - Chem. Rev. 41 (1947) p.441

17) A.N. FRUMKIN - J. Electrochem. Soc. 107 (1960) p.461

18) K.J. VETTER - Electrochemical Kinetics, Academic Press, New-York (1967) p.73 (traduction revue et complétée de l'édition en langue allemande de 1961)

19) J. ROSS MACDONALD, C.A. BARLOW - J. Chem. Phys. 36 (1962) p.3062

20) B.E. CONWAY - Theory and Principles of Electrodes Processes, Ronald, New-York (1965) p.25

21) P. DELAHAY - Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience, New-York (1965)

22) N.A. BALASHOVA - Doklady Akad. Nauk SSSR 103 (1955) p.639

23) J. CLAVILIER, R. PINEAUX - C.R.Acad. Sc. 260 (1965) p.891

24) J. CLAVILIER - C.R.Acad. Sc. 261 (1965) p.2647

25) M.C. BANTA, N. HACKERMAN - J. Electrochem. Soc. 111 (1964) p.114

26) M. BREITER - Electrochimica Acta 8 (1963) p.925

27) N.A. BALASHOVA - Electrochimica Acta 7 (1962) p.559

28) R. PARSONS - Trans. Faraday Soc. 47 (1951) p.1332

29) M. COSTA - Thèse, J. Recherches CNRS 64 (1963) p.5

30) D.C. GRAHAME - J. Phys. Chem. 57 (1953) p.257

31) J.C. BONTRON, J. REYNAUD, J. BRENET - C.R.Acad. Sc. 261 (1965) p.712

32) A. TOCKSTEIN - Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 30 (1965) p.3621

33) J. CLAVILIER - Conférence, Journées d'Etudes d'Electrochimie Lyons-la- Forêt (1965)

34) A. HICKLING, S. HILL - Disc. Faraday Soc. 1 (1947) p.236

35) L.B. ROGERS - Anal. Chem. 21 (1949) p.777

36) I.M. KOLTHOFF, J.F. COETZEE - J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) p.1852

37) M.M. NICHOLSON - J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) p.2539

38) W. LATIMER - Oxidation Potentials, Prentice Hall, 2ème édition (1953) p.204

39) J.C. BONTRON - C.R.Acad. Sc. 261 (1965) p.417

40) J. CLAVILIER - C.R.Acad. Sc. 257 (1963) p.3889

41) L. BREWER - Chem. Rev. 52 (1953) p.1

42) HANDBOOK of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publ. Co. 44ème édition (1962)

43) Communication privée, Laboratoire de Cristallographie (Service des électrons lents) du Professeur GOLDSZTAUB, Strasbourg.

44) W. LATIMER - Oxidation Potentials, Prentice Hall, 2ème édition (1953) p.220

45) V.G. LEVICH - Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall (1962) p.674

46) M.D. WIJNEN, W.M. SMIT - Rec. Trav. Chim. 79 (1960) p.289

47) N. TANAKA, R. TAMAMUSHI - Electrochimica Acta 9 (1964) p.963

48) W. JOST - Diffusion in Solids, Liquids and Gases, Academic Press, New-York (1960)

49) E. LEWARTOWICZ - C.R.Acad. Sc. 229 (1949) p.1326

50) D.C. GRAHAME - J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) p.301

51) E. SCHWARTZ, B.B. DAMASKIN, A.N.FRUMKIN - Zhur. Fiz. Khim. 36 (1962) p.2419

52) J. REYNAUD, J. BRENET - Electrochimica Acta 6 (1962) p.1

53) J. BOUET - Thèse (1964) Strasbourg

54) E. LANGE - CITCE, Comptes rendus dela 3ème réunion (1951) p.416

55) P. DELAHAY, I. TRACHTENBERG - J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) p.2355

56) S.D. JAMES - J. Electrochem. Soc. 114 (1967) p.1113

TABLE DES MATIERES

Pages

LISTE DES SYMBOLES UTILISES..... 1

Chapitre I - GENERALITES.

A - Introduction..... 3
B - Définition et approche descriptive du problème.... 3
C - Choix des conditions expérimentales..... 6

Chapitre II - STRUCTURE DE LA COUCHE DOUBLE ET CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE.

A - Structure de l'interface métal-électrolyte..... 8
B - Eléments de base de cinétique électrochimique.... 18
C - Relations entre cinétique électrochimique et structure de la couche double compacte..... 23

Chapitre III - RELATION TENSION-TEMPS LORS DE L'EVOLUTION SPONTANEE DE LA TENSION D'UN SYSTEME OXYDO-REDUCTEUR VERS SA VALEUR D'EQUILIBRE.

A - Définition du problème et équation fondamentale.. 25
B - Solutions particulières..... 28

Chapitre IV - ENREGISTREMENT DES COURBES TENSION-TEMPS.

A - Technique expérimentale..... 38
B - Etude du temps de réponse du circuit..... 50

Chapitre V - RESULTATS EXPERIMENTAUX : MESURES DE CAPACITE DIFFERENTIELLE.

A - Réalisation des mesures..... 53
B - Résultats..... 58

Chapitre VI - RESULTATS EXPERIMENTAUX : COURBES TENSION-TEMPS.

A - Tensions d'équilibre des systèmes étudiés..... 67
B - Immersion d'une électrode recouverte d'un film d'électrolyte indifférent..... 68
C - Immersion d'une électrode vierge..... 77
D - Immersion d'une électrode traitée chimiquement... 92
E - Discussion générale des résultats du chapitre VI. 96

Chapitre VII - CONCLUSIONS..... 102

ANNEXE..... 113

BIBLIOGRAPHIE..... 115

Propositions données par la Faculté

ou, éventuellement, seconde Thèse :

La spectrophotométrie d'absorption atomique : méthode d'analyse chimique.

Strasbourg, le 19 avril 1968

Le Président du Jury

signé : J. BYE

Vu et permis d'imprimer

Strasbourg, le 19 avril 1968

Le Doyen,

signé : J. VIVIEN

Propositions données par la Faculté

ou, éventuellement, soutenue Thèse :

La spectrophotométrie d'absorption atomique : méthode d'analyse chimique.

Strasbourg, le 19 avril 1968

Le Président du Jury

signé : J. RIEM

Vu et permis d'imprimer

Strasbourg, le 19 avril 1968

Le Doyen,

signé : J. VIVIEN